ENDEAVOUR

Revue trimestrielle destinée à tenir registre
du progrès des sciences au service
du genre humain

VOLUME X Octobre 1951 NUMÉRO 40

SOMMAIRE

Article de Tête: Un siècle de science britannique (1851–1951). II 173

547.979.8:577.16.07A
Caroténoïdes et vitamine A — la fin d'un chapitre — SIR IAN HEILBRON et A. H. COOK — 175

577.86:591.176
Dimorphisme sexuel de coloration chez les animaux — H. G. VEVERS — 183

544.8—162:548.3
Identification chimique par une méthode physique — MARY W. PORTER — 188

576.858.77:591.2:595.78/.79
Les maladies à polyèdres des insectes — KENNETH M. SMITH — 194

522.51:527:910.45
Un souvenir du Capitaine Cook et de l'*Endeavour* — H. ALAN LLOYD — 200

551.578.41:548.5
Les cristaux de neige naturels et artificiels — B. J. MASON — 205

545.843.844
L'analyse chromatographique sur papier et les composés inorganiques — F. H. POLLARD et J. F. W. McOMIE — 213

049.3
Revue des livres 222

Livres reçus 225

Notes biographiques sur les collaborateurs 226

Rédacteur en chef: E. J. HOLMYARD, M.A., M.Sc., D.Litt., F.R.I.C.
Rédacteur adjoint: TREVOR I. WILLIAMS, B.A., B.Sc., D.Phil.
Pour les éditions étrangères: J. A. WILCKEN, B.Sc., Ph.D.

Imperial Chemical Industries Limited, Nobel House, Buckingham Gate, Londres, S.W.1
Prière d'adresser toute correspondance à la rédaction, 26 Dover Street, Londres, W.1

Un siècle de science britannique (1851–1951)

II

Dans l'éditorial du numéro de juillet dernier sur la contribution britannique à la science au cours du siècle écoulé entre la grande exposition de 1851 et le Festival de Grande-Bretagne, il s'est agi surtout d'astronomie, de physique et de biologie; mais c'est dans les diverses branches de la chimie que les savants britanniques de l'époque se sont distingués. C'est Edward Frankland qui, le premier, en 1852, découvre les valences des éléments. D'abord cette conception est utilisée surtout en chimie organique, mais elle sert aussi de trait d'union entre les éléments autres que le carbone. On s'aperçoit bientôt que les valences, si simples et si utiles en chimie organique, ne conviennent pas aux autres domaines de la chimie, et alors on prend pour guide la théorie des complexes organiques proposée par Alfred Werner de Zurich en 1893. Sir Gilbert Morgan, entre 1920 et 1930 apporta des progrès importants à l'étude de ces complexes, dont N. V. Sidgwick explique la structure en fonction de la théorie électronique, utilisant avec succès la notion d'une valence de coordination comme cas spécial de la valence ordinaire. Les théories sur la valence des éléments vont de pair avec leur classification: rappelons à cet égard les tentatives de classification périodique de W. Odling et J. A. R. Newlands.

Sir Henry Roscoe s'est distingué dans le domaine de la chimie minérale: ses recherches sur le vanadium sont des modèles du genre. Sir William Crookes étudia à fond les terres rares et découvrit le thallium en 1861. Plus tard eut lieu le romanesque épisode de la découverte des gaz inertes de l'atmosphère, à la suite des remarquables travaux de Lord Rayleigh, Sir William Ramsay, M. W. Travers, et autres.

Depuis l'époque de Davy et de Faraday la chimie-physique exerce un puissant attrait sur les chimistes britanniques. Nous parlerons surtout de leur sujet de prédilection: la cinétique chimique. En 1866, un an avant la mise au point de la «loi de masse» de Guldberg et Waage, le principe fondamental en avait été utilisé par Harcourt et Esson, à Oxford, dans une étude remarquable qui peut être considérée, en théorie et en pratique, comme étant la base de la science moderne de la cinétique chimique. D'autre part les expériences de Gladstone et Jellett constituent des apports précieux, ainsi que les travaux essentiels de H. B. Dixon sur les réactions gazeuses, commencés en 1884. Notons en passant que le rôle singulier de l'eau dans beaucoup de réactions chimiques, remarqué par Dixon et étudié ensuite par son disciple H. B. Baker, modifia profondément la théorie de la catalyse. Dixon fut également l'initiateur d'études sur les explosions gazeuses, que continuèrent Bone et Wheeler et que d'autres chimistes britanniques poursuivent encore. Plus récemment les travaux de Hinshelwood et Moelwyn-Hughes ont ajouté à nos connaissances en cinétique chimique; nous en sommes plus riches tant en données expérimentales qu'en notions théoriques d'une valeur largement reconnue.

Roscoe ne s'est pas borné à étudier la chimie minérale; il s'est beaucoup intéressé aux questions physicochimiques. Il fit des expériences très précises sur les solutions liquides et son étude de l'influence de la lumière sur les réactions chimiques est sans doute la plus connue. Dalton et Draper avait déjà constaté les effets de la lumière sur la combinaison de l'hydrogène et du chlore, mais les travaux de Bunsen et Roscoe, commencés en 1855, constituent la véritable base de la photochimie moderne.

Thomas Graham, le premier, explore le vaste domaine de la chimie des colloïdes que d'autres chimistes britanniques exploitent avec plus ou moins de succès. Bien que chaque pas en avant ait suscité un nouveau problème dans l'étude détaillée des solutions colloïdales, c'est Graham qui le premier a fait la lumière sur leur nature.

Il y a un siècle, l'évolution de la chimie organique avait atteint un stade critique. La solution du problème fondamental de la structure moléculaire des corps organiques était en vue. Liebig considérait la chimie organique comme étant celle des radicaux composés et cette opinion aboutit graduellement à la conception des catégories mixtes, issue des travaux de A. W. Williamson sur les éthers (1850–2). Comme suite à la théorie de Frankland sur les valences, A. Kekulé constate en 1858 que le carbone est tétravalent et que ses atomes sont en liaison: notions qui, de même que la théorie de la structure moléculaire des corps organiques, sont formulées à la même époque par l'obscur chimiste écossais, A. S. Couper. Kekulé

et Couper ont tous deux composé des schémas de molécules organiques qui se rapprochent singulièrement des formules de constitution actuelles, et Crum Brown a introduit en 1865 les formules schématiques indiquant chaque liaison séparément. C'est ce mode de représentation des molécules organiques, inauguré par des chimistes britanniques, qui a facilité à l'époque suivante le prodigieux essor de la chimie organique pure et appliquée.

En 1856, W. H. Perkin aîné obtint de la mauvéine en essayant de préparer de la quinine synthétique, et l'on reconnut bientôt que l'on pouvait tirer du goudron de houille une infinité de colorants artificiels, de parfums et de produits chimiques fins. C'est la théorie de la structure moléculaire des corps organiques qui inspira les nombreuses découvertes ultérieures, comme elle avait sans doute montré sa voie à Perkin.

Aux chimistes britanniques formés entre 1846 et 1864, au Collège Royal de Chimie de Londres, sous la direction d'Hofmann, un des plus brillants disciples de Liebig, nous devons les progrès marqués à cette époque par la chimie organique. Selon Hofmann l'Angleterre était en passe de devenir le plus grand producteur de colorants, mais l'enthousiasme pour la chimie n'y fut que passager, et en 1864 Hofmann quittait Londres pour Berlin. Ce fut la première guerre mondiale qui fit toucher du doigt au public anglais l'importance nationale d'une industrie chimique florissante, surtout en ce qui concerne les indispensables colorants organiques.

Au cours du demi-siècle qui suivit le départ d'Hofmann, en dépit du peu d'encouragement qu'elle reçut, la chimie organique fit de grands progrès dans les universités anglaises, grâce à des chercheurs qui presque tous occupaient des chaires professorales, notamment H. T. Brown (chimie de brasserie), R. Meldola et A. G. Green (colorants), W. H. Perkin fils (terpènes et alcaloïdes), F. S. Kipping (silice organique), Sir Arthur Harden (chimie bactériologique), Sir William Pope (stéréochimie). J. Purdie et Sir James Irvine ont jeté les bases à St. Andrews d'une école britannique de la chimie des hydrates de carbone, développée si énergiquement dans la période suivante par Sir Norman Haworth et E. L. Hirst.

Depuis 1918 des progrès surprenants ont été réalisés dans les mêmes domaines de la chimie organique et dans d'autres également. Comme exemple de l'œuvre remarquable des chimistes britanniques, il suffit de citer les apports des savants contemporains, surtout de Sir Robert Robinson, dans des domaines très divers: alcaloïdes, anthocyanes, stéroïdes, terpènes, glucides, hydrates de carbone, vitamines, pigments naturels, colorants synthétiques, hauts-polymères, corps acétyléniques, stéréochimie et interprétation électronique de réactions organiques.

Les travaux de Sir Frederick Gowland Hopkins sur les vitamines (1906–12) ont mis d'autres savants britanniques sur la voie de découvertes sensationnelles, notamment la synthèse de la vitamine C (1933). D'autre part ce sont les recherches poursuivies en 1894 par Schaefer et Oliver sur la capsule surrénale qui ont conduit à la réalisation de l'adrénaline, première hormone à être synthétisée. En 1902 Bayliss et Starling réussissent à isoler une hormone, et à leur suite des savants britanniques étudient avec succès les hormones pituitaires (1909) et thyroïdes (1914); l'insuline est isolée et produite par synthèse en 1921: ce sont autant de dates marquantes dans l'histoire de la science des hormones. L'intérêt se porte actuellement sur les hormones sexuelles et la cortisone. Dans un troisième département de la biochimie, Fleming a été le premier à étudier en 1929 les effets inhibiteurs des moisissures sur la croissance des organismes, ce qui a mené à la découverte britannique de la pénicilline par Florey et Chain, puis à sa production sur une échelle commerciale, en Angleterre et en Amérique, au cours de la deuxième guerre mondiale, et enfin aux études sur d'autres antibiotiques naturels.

Les recherches des savants britanniques en chimie pharmaceutique, qui avaient déjà produit la novocaïne, ont donné au monde les sulphones, la paludrine et un antidote puissant contre l'ypérite. Il faut accueillir ces réalisations comme les avant-coureurs d'une thérapeutique rationnelle fondée sur l'emploi de remèdes dont la composition chimique et les effets sont connus.

Dans tous ces domaines d'intérêt transcendant, et pleins de promesses pour le mieux-être de l'humanité, il nous est permis de croire que les chimistes britanniques actuels se distingueront autant que leurs prédécesseurs en ce qui était alors la chimie pure et la chimie appliquée.

Caroténoïdes et vitamine A — la fin d'un chapitre

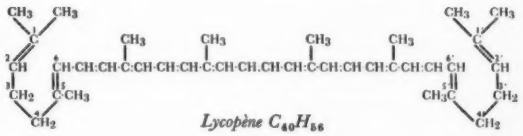
SIR IAN HEILBRON et A. H. COOK

Depuis plus d'un siècle, on s'intéresse à ces pigments végétaux particuliers que sont les caroténoïdes. Leur chimie, longtemps stagnante, a brusquement progressé pour aboutir, après la synthèse des vitamines A à celles du β-carotène et de dérivés voisins. Seule une étude systématique des propriétés des composés acétyléniques a pu permettre la synthèse des intermédiaires nécessaires. Le problème organique étant résolu, le champs est désormais ouvert aux recherches biochimiques.

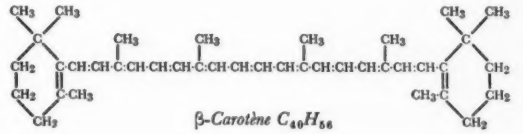
Les caroténoïdes sont, à part quelques rares exceptions, des pigments liposolubles oranges ou jaunes, avec de nombreuses doubles liaisons. Ils sont très répandus dans la nature. Comme types du groupe, il y a les pigments hydrocarbures isomères de la carotte et d'autres produits (carotènes), de la tomate (lycopène), et des pigments plus ou moins oxydés tels que cryptoxanthine, zéaxanthine et lutéïne (xanthophylle), respectivement couleur orange, maïs et jaune d'œuf. Plus rares sont le glucoside aquosoluble crocine des étamines jaunes du crocus, et la combinaison protéinique ovoverdine, ou astacène, de la carapace du homard.

Il y a vingt ans encore, les connaissances chimiques sur ce groupe se limitaient à la formule brute du carotène, $C_{40}H_{56}$, d'ailleurs reconnu comme un mélange d'isomères, et de quelques composés très voisins oxygénés. Si maintenant ce domaine est exploré dans ses moindres recoins, nous le devons au développement des techniques microanalytiques et de la chromatographie. Comme résultat, quatre-vingts à cent caroténoïdes naturels de structure différente ont été reconnus comme tels jusqu'à présent; beaucoup peuvent présenter des formes stéréoisomères, que l'on trouve parfois aussi à l'état naturel, surtout dans le cas du lycopène.

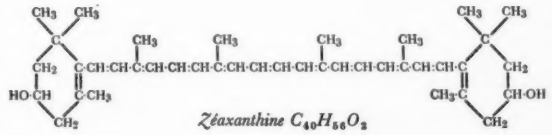
On a déjà passé en revue la chimie de certains de ces pigments [1]. Seules les nouveautés remarquables méritent notre attention. A part quelques esters — tel l'hélénène, très répandu, qui est un dipalmitate de lutéïne — tous les caroténoïdes contiennent 40 atomes de carbone, ou un nombre moindre, en rapport structural avec l'unité à 40 carbones des composés plus complexes. On donne ci-dessous la constitution de quelques représentants du groupe; on y rencontre le motif isoprénique et les nombreuses doubles liaisons (polyéniques), le plus souvent conjuguées, caractéristiques des caroténoïdes les plus complexes, que l'on peut rattacher aux représentants plus simples.



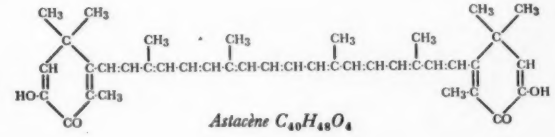
Lycopène $C_{40}H_{56}$



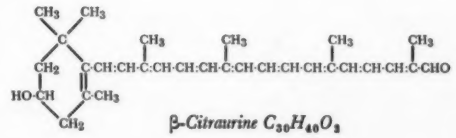
β-*Carotène* $C_{40}H_{56}$



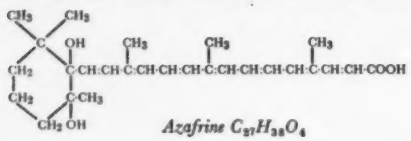
Zéaxanthine $C_{40}H_{56}O_2$



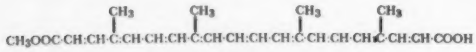
Astacène $C_{40}H_{48}O_4$



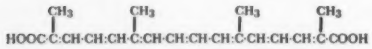
β-*Citraurine* $C_{30}H_{40}O_2$



Azafrine $C_{27}H_{38}O_4$



Bixine $C_{25}H_{30}O_4$

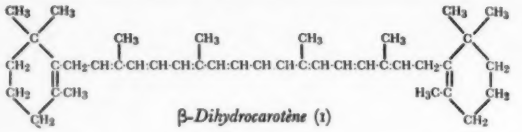


Crocétine $C_{20}H_{24}O_4$

Lycopène et β-carotène sont isomères. Zéaxanthine et β-carotène ont même structure, sauf deux hydroxyles supplémentaires appartenant au premier. On retrouve ces relations dans tout le groupe. L'α-carotène ne diffère du β-carotène que par la migration d'une double liaison de la position 5 : 6 à la position 4 : 5; elle se trouve alors hors de conjugaison avec le reste du système polyénique; cette particularité explique l'activité optique de l'isomère α. La cryptoxanthine $C_{40}H_{56}O$ ne contient qu'un seul des deux hydroxyles de la zéaxanthine. C'est donc un intermédiaire structural entre celle-ci et le β-carotène; les relations sont les mêmes entre lycoxanthine, $C_{40}H_{56}O$, et lycopène qu'entre cryptoxanthine et β-carotène.

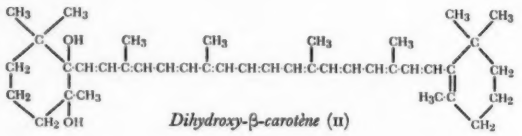
Il est inutile ici d'entrer dans le détail des recherches compliquées qui ont fait admettre ces structures, et bien d'autres, mais le système polyénique des caroténoïdes contient des possibilités encore inconnues, dont l'intérêt n'est pas transitoire. Plusieurs réactions, découvertes chemin faisant, nous donnent cependant quelque idée sur sa réactivité.

Ainsi, la chaîne éthylénique est évidemment très sensible à l'air et aux autres oxydants, aussi bien qu'aux réducteurs. Pourtant, des agents d'oxydation ou de réduction modérés amènent des transformations sélectives en des points déterminés. Par exemple, la réduction du β-carotène en solution éthérée par l'amalgame d'aluminium, laisse inchangées les doubles liaisons bitertiaires terminales, tout en ajoutant un hydrogène aux deux extrémités du système résiduel, pour donner un β-dihydrocarotène (I) [2]. On vient d'en accomplir la synthèse:

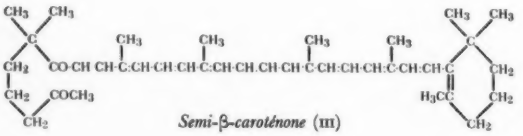


β-*Dihydrocarotène* (I)

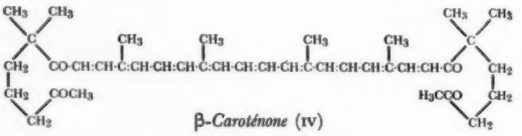
Mais, l'oxydation chromique ménagée attaque d'abord une des doubles liaisons cycliques, avec formation de dihydroxy-β-carotène (II), puis l'autre, avec formation ultime de β-caroténone (IV). Il y a formation intermédiaire de semi-β-caroténone (III).



Dihydroxy-β-carotène (II)

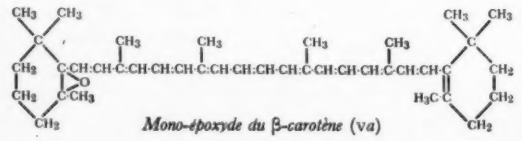


Semi-β-caroténone (III)

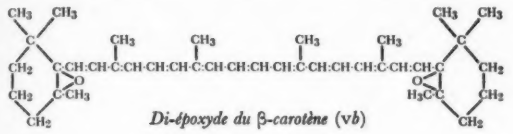


β-*Caroténone* (IV)

Rappelons que c'est le développement de ces réactions qui a permis de reconnaître les relations structurales entre le β-carotène, et l'azafrine, la bixine, et certains autres caroténoïdes. Encore plus significatifs furent les résultats de l'oxydation par les peracides: très souvent l'oxygène se fixe sur les doubles liaisons des cycles ionones. Cette propriété reste pour le moment caractéristique du cycle β-ionone. Suivant la nature des groupes terminaux, il y a fixation d'un ou deux atomes d'oxygène. Sous l'effet des acides perbenzoïque ou perphtalique, on obtient des composés ayant les propriétés des époxydes [3], ainsi, le β-carotène peut donner soit un mono- soit un di-époxyde (Va ou Vb):



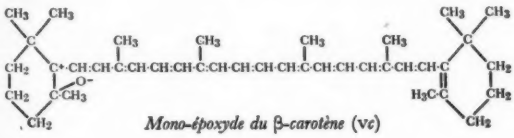
Mono-époxyde du β-carotène (Va)



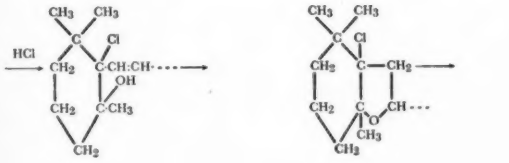
Di-époxyde du β-carotène (v*b*)

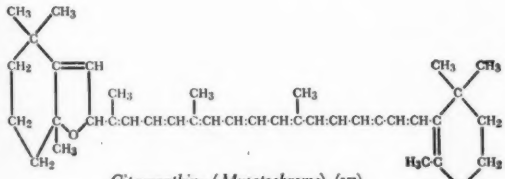
On a montré que plusieurs pigments naturels, tels la trollixanthine [4], sont des époxydes. Ceci permettra probablement de comprendre le rôle biologique des caroténoïdes. De même, l'anthéraxanthine, pigment caractéristique des anthères de *Lilium tigrinum* s'est révélé identique au monoépoxyde de la zéaxanthine; la violaxanthine, de la pensée jaune, est identique au di-époxyde de la zéaxanthine.

Les époxy-caroténoïdes sont très sensibles aux acides minéraux, ce qui suggère de remplacer la formule habituelle par une formule polaire (vc). L'acide chlorhydrique transforme l'époxy-β-carotène partiellement en β-carotène, mais surtout en un nouveau pigment, le mutatochrome; celui-ci est identique à la citroxanthine (vi) de l'écorce d'orange [5]. Le mutatochrome contient un cycle furanique accolé à la chaîne, dont l'apparition se comprend mieux à partir d'une formule époxydique modifiée comme ci-dessous:



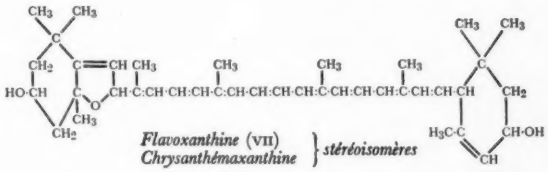
Mono-époxyde du β-carotène (v*c*)





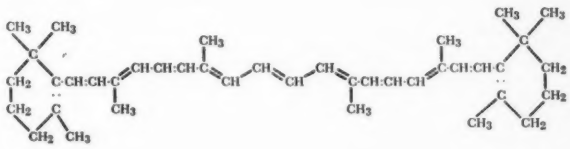
Citroxanthine (*Mutatochrome*) (vi)

Apparemment, les caroténoïdes furaniques, comme les époxydes, sont très répandus dans la nature. L'auroxanthine, pigment de la pensée jaune est le composé difuranique correspondant au diépoxyde de la zéaxanthine, tandis que la flavoxanthine (vii) des fleurs de pissenlit se trouve dans les mêmes relations structurales vis-à-vis monoépoxyde de la lutéïne, comme aussi la chrysanthémaxanthine des fleurs de genêt; ce dernier pigment est donc stéréoisomère de la flavoxanthine.



Flavoxanthine (vii)
Chrysanthémaxanthine } *stéréoisomères*

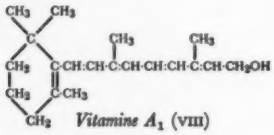
Il y a onze doubles liaisons dans la formule symétrique du β-carotène. Pour des raisons théoriques, on pense que cinq seulement — en traits pleins sur la figure — peuvent présenter plus d'une configuration [6]. On les a représentées ci-dessous comme uniformément *trans*, mais on peut prévoir un nombre considérable de configurations *cis*. On a effectivement obtenu artificiellement le β-carotène et bien d'autres caroténoïdes sous plusieurs des formes possibles, et l'on sait qu'il existe plusieurs caroténoïdes *cis* à l'état naturel.



Les caroténoïdes sont avant tout des pigments végétaux; dans l'état actuel de nos connaissances, l'organisme animal est incapable d'en faire la synthèse. Tout au plus peut-il modifier légèrement la structure de ceux qu'il ingère. Malgré cela, on est mieux renseigné sur le rôle de certains caroténoïdes dans le règne animal que sur leur importance végétale. La présence universelle des carotènes et autres caroténoïdes, seuls ou mélangés dans les feuilles vertes, a conduit à penser qu'ils jouent un rôle essentiel dans les photosynthèses. La présence de caroténoïdes rares dans des organes particuliers, telle celle de l'α-carotène dans les spermatozoïdes d'espèces de *Fucus* a suggéré que la pigmentation était associée à la mobilité ou à la sensibilité chimio-tactique des gamètes [7]. Dans cet ordre d'idées, la formation facile d'époxydes

par de nombreux caroténoïdes, et le départ facile de l'oxygène époxidique fait inévitablement penser à un mécanisme possible de transport d'oxygène. Au cours d'expériences passionnantes, Kuhn et Moewus ont montré le rôle joué apparemment par la crocine, les crocétines *cis* et *trans*, et plusieurs composés voisins, dans l'établissement de conditions favorables à la fertilité et dans la fertilisation des gamètes d'espèces particulières de *Chlamydomonas* [8]. Cependant, une bonne part des suggestions précédentes n'ont pas de base expérimentale convenable, ou posent plus de problèmes qu'elles ne semblent en résoudre.

Dans le règne animal, au contraire, voici plus de trente ans qu'on soupçonne un rapport étroit entre carotène et un facteur de croissance; avec le développement de la chimie des vitamines liposolubles, il apparut qu'il y avait une relation entre carotène et vitamine A [9]. Plus tard, on a montré que le β-carotène pur pouvait remplacer la vitamine A_1. On sait maintenant qu'il en constitue la source alimentaire principale. D'autres caroténoïdes le remplacent moins efficacement: l'activité des carotènes α et γ, n'est que la moitié de celle de l'isomère β, phénomène récemment éclairci [10]. La vitamine A_1 possède la structure (VIII), et ses relations structurales avec les caroténoïdes connus sont évidentes.



Vitamine A_1 (VIII)

Du point de vue formule, on peut admettre que 2 molécules de vitamine A_1 résultent d'une rupture hydrolytique du β-carotène:

$$C_{40}H_{56} + 2H_2O \rightarrow 2C_{20}H_{29}OH.$$

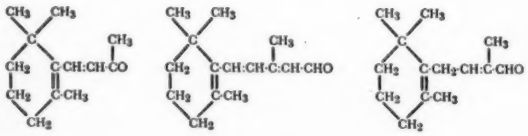
De même, une rupture semblable de l'α- ou du γ-carotène ou d'ailleurs, de n'importe quel caroténoïde, contenant un cycle de β-ionone non substitué, pourrait produire une seule molécule, cette fois, de vitamine; c'est ce qui se produit avec la cryptoxanthine, qui est deux fois moins efficace que le β-carotène, comme provitamine A_1. Ces relations particulièrement simples sont d'ailleurs modifiées en fonction de la structure stérique des caroténoïdes utilisés. Les isomères *cis* se révèlent moins efficaces que les composés *trans* correspondants.

On a réalisé expérimentalement la conversion du β-carotène en vitamine A_1. Pour simples que soient ces transformations, aucune méthode n'a encore permis de les réaliser à grande échelle [10]. La synthèse industrielle directe de la vitamine A_1, pour suppléer à celle que fournissent les huiles de foie de poisson est donc un problème très important. Tout récemment, l'ingéniosité des organiciens a permis de résoudre le problème, principalement en utilisant des intermédiaires acétyléniques. Il n'est pas surprenant qu'un développement convenable de ces méthodes ait permis la synthèse de caroténoïdes variés; on a tâché d'en donner une idée, nécessairement rapide, dans la fin de l'article.

Avant de clore le chapitre du rôle physiologique des caroténoïdes, il faut mentionner leur rôle dans les phénomènes de vision. Tous les détails n'en sont pas encore clairs. Le pourpre rétinien (rhodopsine) est un complexe protéine-rétinène. A la lumière, le rétinène est libéré. Du point de vue structure, ce dernier est l'aldéhyde correspondant à la vitamine A_1. Il est converti en vitamine A_1, au cours de la vision [11]. Réciproquement, à l'obscurité, la vitamine A_1 se retransforme en rétinène qui régénère le pourpre rétinien.

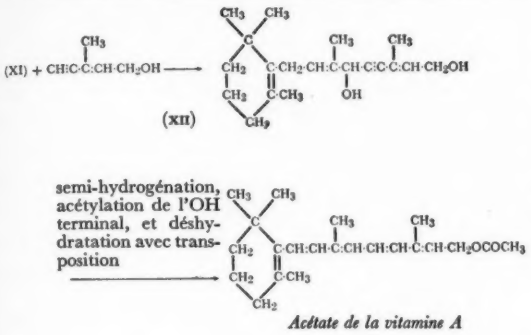
SYNTHÈSE DE LA VITAMINE A_1

Les deux points de départ évidents pour toute synthèse sont le β-cyclocitral et la β-ionone (IX); seule cette dernière est assez réactive pour être utilisable.



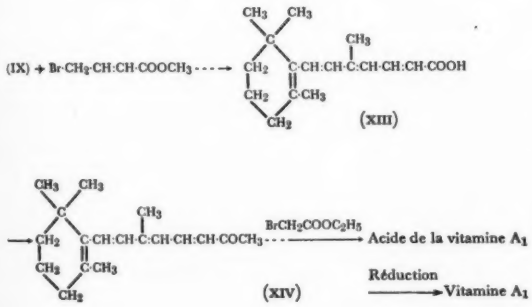
(IX) (X) (XI)

On a obtenu la vitamine A_1, à l'état impur, pour la première fois en 1937: de (IX), on a passé à l'aldéhyde en C_{15} (X), puis, par condensation avec l'aldéhyde β-méthylcrotonique, à l'aldéhyde de la vitamine A_1 qui a donné par réduction la vitamine elle-même [12]. La méthode laisse beaucoup à désirer. L'aldéhyde voisin, en C_{14} (XI), obtenu comme terme ultime de la condensation de la β-ionone avec le chloracétate d'éthyle, est un point de départ bien meilleur. On avait d'abord pensé [13] que la condensation de cet aldéhyde avec le 3-méthylpent-2-en-4-yn-1-ol (XII), permettrait d'arriver à la vitamine, par les étapes suivantes:



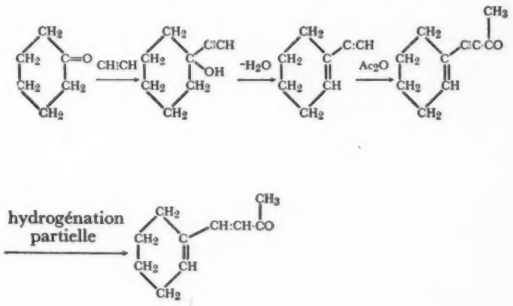
A l'époque où l'on a suggéré ceci, on avait le pressentiment de la possibilité de ces réactions, mais il restait encore à faire un travail d'exploration considérable sur la préparation et les réactions des intermédiaires acétyléniques. Finalement, en 1946, la synthèse fut accomplie, grâce principalement à l'étude systématique des réactions pouvant conduire à l'intermédiaire-clé (XI). On obtint un alcool cristallisé identique en tout point à la vitamine naturelle [14]. Remarquons que cette méthode se prête à la synthèse d'une série d'isomères, d'analogues, et de dérivés de la vitamine A. On en a effectivement préparé plusieurs.

Une autre série de réactions part de la β-ionone, condensée avec le γ-bromocrotonate de méthyle pour donner finalement l'acide en C_{17} (XIII), puis, avec le diméthyl-cadmium ou le méthyl-lithium, la cétone en C_{18} (XIV). Une deuxième réaction de Reformatsky, avec le bromacétate d'éthyle, donne ensuite l'acide de la vitamine A_1 [15]; une réduction à l'hydrure de lithium-aluminium conduit alors à la vitamine elle-même.



L'acide de la vitamine A_1 est particulièrement intéressant: son activité biologique est de l'ordre de celle de la vitamine elle-même [16], mais il ne s'accumule pas dans le foie.

Les synthèses précédentes, si souples soient-elles, ne permettent pas de modifier la partie β-ionone de la molécule. Il faut pour cela partir d'analogues synthétiques de la β-ionone; la déshydratation dans des conditions particulières de l'éthynylcyclohexanol, ou de ses dérivés de substitution, suivie d'une condensation du magnésien correspondant avec l'anhydride acétique constitue peut-être la voie d'approche la plus utilisable:

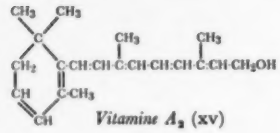


L'application ou le développement de ces méthodes a fourni toute une série d'analogues de la vitamine A_1. Mais leur activité biologique est extrêmement faible [16].

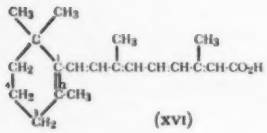
VITAMINE A_2

On sait depuis quelques années que les huiles de foie de poissons d'eau douce contiennent, en plus de la vitamine A_1, une deuxième vitamine, de structure similaire, appelée maintenant vitamine A_2. On avait fait plusieurs hypothèses sur sa structure, mais le produit était impur, et tout travail précis était difficile ou impossible; même ces dernières années, on n'était pas d'accord sur la formule brute du composé. On a suggéré dès le début, qu'il s'agissait là de la 3-déhydrovitamine A_1 (XV), hypothèse maintenant pleinement confirmée de façon inattendue [17]. L'ester méthylique de l'acide de la vitamine A_1 (XVI), donne un dérivé 3-bromo, par traitement à la N-bromosuccinimide. Ce produit peut être débromé, et la réduction de l'acide libre (XVII) avec l'hydrure de lithium-aluminium donne une huile dont les propriétés physiques, et les propriétés chimiques générales sont identiques à celles de la vitamine A_2. Ainsi, par oxydation, on obtient un rétinène$_2$, dont le spectre d'absorption est analogue à celui du rétinène$_2$ préparé à partir de la vitamine A_2 naturelle; il semble, cependant, que la présence d'isomères *cis-trans* empêche toute comparaison simple des aldéhydes, comme

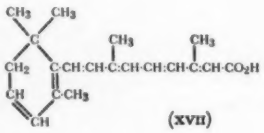
d'ailleurs des alcools correspondants. Il est intéressant de rappeler que chez les vertébrés utilisant la vitamine A_2, c'est le rétinène$_2$, ou aldéhyde de la vitamine A_2 qui joue le rôle du rétinène$_1$; dans ce cas-là également, le pourpre rétinien est un complexe protidique de l'aldéhyde de la vitamine A_2, la porphyropsine [18].



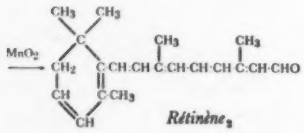
Vitamine A_2 (xv)



(xvi)



(xvii)



Rétinène$_2$

SYNTHÈSE DES CAROTÉNOÏDES

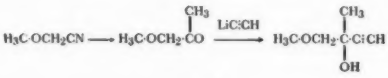
La synthèse de structures aussi complexes et aussi sensibles que les caroténoïdes est un défi à l'ingéniosité des chimistes. En raison principalement de la symétrie du β-carotène, et de certains autres caroténoïdes, il est évident qu'on pourra utiliser bon nombre des voies d'approche explorées pour la synthèse de la vitamine A. On a fait remarquer [19] qu'un certain nombre de possibilités s'offraient pour l'élaboration du squelette en C_{40}. Bornons-nous aux intermédiaires déjà préparés, ou dont on pourrait imaginer la synthèse sans grande difficulté. On peut alors envisager les étapes suivantes pour obtenir le β-carotène:

$$C_{14} + C_5 \rightarrow C_{19}; \qquad 2C_{19} + C_2 \rightarrow C_{40}$$

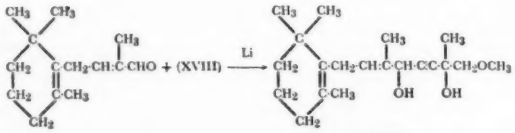
Il y a une seconde voie d'approche:

$$C_{13} + C_3 \rightarrow C_{16}; \qquad 2C_{16} + C_8 \rightarrow C_{40}$$

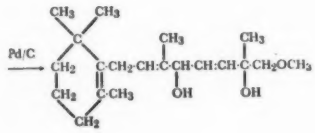
Pour la première, l'aldéhyde en C_{14}, dont le rôle avait été marquant dans la synthèse de la vitamine A_1, semblait le point de départ le plus satisfaisant. Sans entrer dans le détail des raisons qui ont présidé au choix du composant en C_5, disons que l'aldéhyde, par condensation avec le carbinol (xviii), a effectivement donné le diol (xix). Celui-ci a été alors semi-hydrogéné, et déshydraté dans des conditions douces. Du mélange résultant, on a isolé un éther vinylique (xx), qui, traité par un acide minéral dilué, a donné l'aldéhyde en C_{19} désiré (xxi).

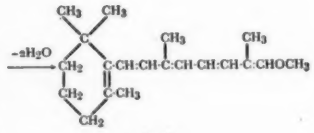


(xviii)

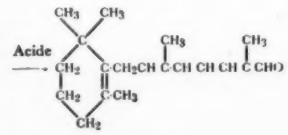


(xix)





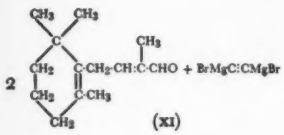
(xx)



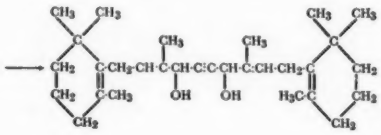
(xxi)

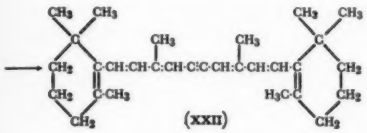
Des aldéhydes éthyléniques plus simples, mais analogues à (xxi) avaient déjà été condensés avec le dimagnésien de l'acétylène. Ainsi, deux molécules de l'aldéhyde en C_{14}, (xi) et une d'acétylène donnent l'hydrocarbure en C_{30} (xxii), et l'aldéhyde en C_{18} (xxiii) donne de la même façon un hydrocarbure en C_{38}. Ces hydrocarbures acétyléniques, par hydrogénation directe ou indirecte, sont convertis en hydrocarbures éthyléniques

complètement conjugués de caractère caroténoïde (XXIV) [20].

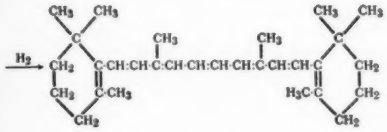


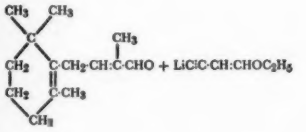
(XI)

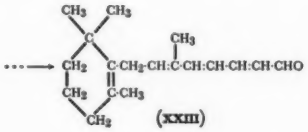




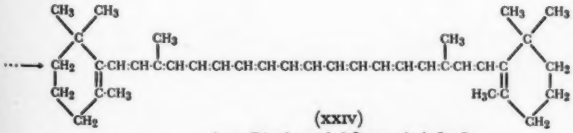
(XXII)







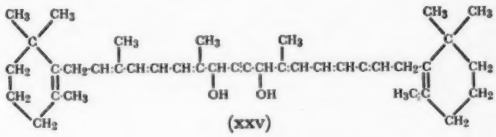
(XXIII)



(XXIV)

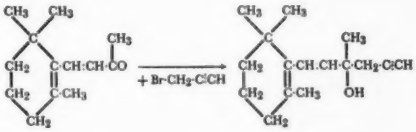
(7:7-*Bis-desméthyl-β-carotène*) [21]

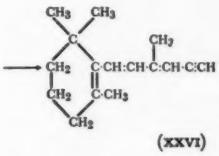
La route était alors tracée: on a condensé le nouvel aldéhyde en C_{19} (XXI) avec le bromure dimagnésien de l'acétylène, ce qui donne principalement le diol en C_{40} (XXV); finalement, on a obtenu le β-carotène identique en tout point au pigment naturel [22].



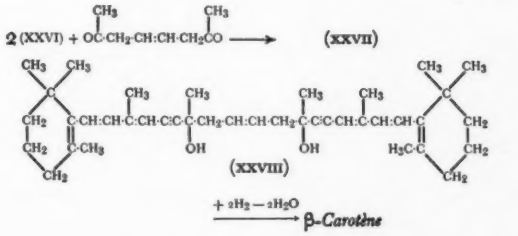
(XXV)

Quant à l'autre voie d'approche, déjà mentionnée ci-dessus, on l'a suivie de la façon suivante: le composant en C_{16} est le carbure acétylénique (XXVI), dérivé de la β-ionone. Deux molécules se condensent avec la 4-octène-2:7-dione (XXVII) [23], pour donner le di-inediol en C_{40} (XXVIII). La réaction maintenant familière, addition d'hydrogène aux deux liaisons triples, suivie de déshydratation donne encore le β-carotène.





(XXVI)



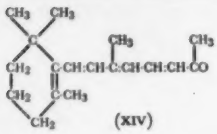
(XXVII)

(XXVIII)

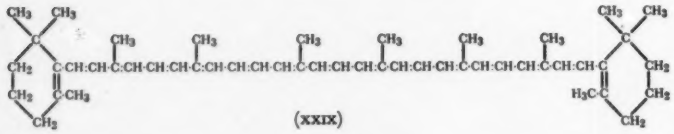
β-*Carotène*

Une série de réactions analogues, à partir de γ-ionone, à chaîne ouverte, a permis la synthèse totale du lycopène [24]. Les carotènes α et γ ont été synthétisés de la même façon, à partir de cétones convenables prises comme point de départ.

La souplesse de ces méthodes a frayé la voie à toute une série de synthèses de caroténoïdes artificiels. Par exemple, au lieu de partir des ionones α ou β, on peut partir de l'analogue en C_{18} (XIV). On prépare alors des hydrocarbures avec 15 doubles liaisons conjuguées, tels le «décaprénoβ-carotène» (XXIX) [25]:



(XIV)



(XXIX)

depuis quelque temps, la chimie des polyènes naturels prend un aspect nouveau. Le tableau, du point de vue chimique, et surtout synthétique, était d'abord d'une complexité croissante; maintenant, surtout à la suite d'études systématiques de la chimie des acétyléniques, on a dominé les plus grands problèmes synthétiques, et avec la conclusion de cette période, l'attention va sans doute se porter de plus en plus sur le rôle de ces substances dans la cellule vivante. L'organicien a triomphé; ce sera peut-être maintenant au biochimiste de dévoiler un nouveau coin du tableau. L'isolement récent dans l'urine de la 5-cétotétrahydroionone et de dérivés voisins constitue peut-être un aperçu sur ce nouveau chapitre [26], car il semble incontestable que ces substances sont des produits de transformation de précurseurs des caroténoïdes.

CONCLUSION

Ces résultats remarquables viennent en conclusion de l'une des histoires les plus passionnantes de la chimie des produits naturels. Le début nous ramène de plus de cent ans en arrière, car les divers aspects de l'étude des caroténoïdes ont suscité l'intérêt des hommes de science les plus éminents depuis l'époque de Berzélius. Cependant,

BIBLIOGRAPHIE

[1] KARRER, P. *Endeavour*, **7**, 3, 1948.
Idem. Fortschr. Chem. org. Naturstoffe, **5**, 1, 1948.
KARRER, P. et JUCKER, E. «Carotenoids» (Traduit par BRAUDE, E. A.). Elsevier Publishing Co. Inc., New York.

[2] KARRER, P. et RÜEGGER, A. *Helv. Chim. Acta*, **23**, 955, 1940.

[3] KARRER, P. et JUCKER, E. *Ibid.*, **28**, 300, 1945.

[4] *Idem. Ibid.*, **29**, 1539, 1946.

[5] *Idem. Ibid.*, **30**, 536, 1947.

[6] ZECHMEISTER, L. *Chem. Rev.*, **34**, 267, 1944.
PAULING, L. *Helv. Chim. Acta*, **32**, 2241, 1949.

[7] CARTER, P. W., CROSS, L. C., HEILBRON, I. M., et JONES, E. R. H. *Biochem J.*, **43**, 349, 1948.
HARTMANN, M., MEDEM, F. G., KUHN, R., et BIELIG, H.-J. *Z. Naturforsch.*, **26**, 330, 1947.

[8] KUHN, R. et LÖW, I. *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **81**, 363, 1948.
KUHN, R., MOEWUS, F., et LÖW, I. *Ibid.*, **77**, 219, 1944.

[9] HEILBRON, I. M., JONES, W. E., et BACHARACH, A. L. *Vitamins and Hormones*, **2**, 155, 1944.

[10] HUNTER, R. F. *Research*, **3**, 453, 1950.

[11] WALD, G. et HUBBARD, R. *J. Gen. Physiol.*, **32**, 367, 1949.
WALD, G. *Biochim. Biophys. Acta*, **4**, 215, 1950.
WALD, G. *et al. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, **36**, 84, 1950.

[12] KUHN, R. et MORRIS, C. J. O. R. *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **70**, 853, 1937.
WENDLER, N. L., SLATES, H. L., TRENNER, N. R., et TISCHLER, M. *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 719, 1951.

[13] HEILBRON, I. M., JOHNSON, A. W., JONES, E. R. H., et SPINKS, A. *J. Chem. Soc.*, 727, 1942.

[14] ISLER, O., HUBER, W., RONCO, A., et KOFLER, M. *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1911, 1947.

[15] VAN DORP, D. A. et ARENS, J. F. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **65**, 338, 1946.

[16] HEILBRON, I. M. *J. Chem. Soc.*, 386, 1948.
ISLER, O. *Chimia*, **4**, 103, 1950.

[17] FARRER, K. R., HAMLET, J. C., HENBEST, H. B., et JONES, E. R. H. *Chem. and Ind.*, 49, 1951.

[18] MORTON, R. A., SALAH, M. K., et STUBBS, A. L. *Nature*, **159**, 744, 1947.

[19] INHOFFEN, H. H., BOHLMANN, F., BARTRAM, K., et POMMER, H. *Chemiker-ztg.*, **74**, 285, 1950.

[20] INHOFFEN, H. H., POMMER, H., et BOHLMANN, F. *Liebigs Ann.*, **561**, 26, 1948; **565**, 45, 1949.

[21] INHOFFEN, H. H., BOHLMANN, F., et RUMMERT, G. *Ibid.*, **569**, 226, 1950.

[22] INHOFFEN, H. H., BOHLMANN, F., BARTRAM, K., RUMMERT, G., et POMMER, H. *Ibid.*, **570**, 54, 1950.

[23] KARRER, P. et EUGSTER, C. H. *Helv. Chim. Acta*, **32**, 1934, 1949; **33**, 443, 1950; **33**, 1172, 1950.

[24] KARRER, P., EUGSTER, C. H., et TOBLER, E. *Ibid.*, **33**, 1349, 1433, 1951, 1950.

[25] KARRER, P., et EUGSTER, C. H. *Ibid.*, **34**, 28, 1951.

[26] PRELOG, V., FUHRER, J., HAGENBACH, R., et SCHNEIDER, R. *Ibid.*, **31**, 1799, 1948.
LEDERER, E., PRELOG, V., et SCHNEIDER, R. *Ibid.*, **31**, 2133, 1948.
PRELOG, V. et VATERLAUS, B. *Ibid.*, **32**, 2082, 1949.

Dimorphisme sexuel de coloration chez les animaux

H. G. VEVERS

Il est question ici des variations, selon le sexe, de la coloration de certains organes externes, tels que plumes, ailes, écailles, etc. Etude de l'origine de la coloration chez les animaux. Influences génétiques ou hormonales. Le gynandromorphisme des Oiseaux et des Insectes.

Depuis l'énoncé par Darwin [4] de la théorie de la sélection sexuelle, la valeur sélective des caractères sexuels a été le sujet de nombreuses études, et le travail important de J. S. Huxley [6] a considérablement éclairci la question. Ces dernières années, de nombreux travaux ont tenté d'élucider les processus morphogénétiques responsables du développement de ces caractères sexuels pendant la vie d'un individu.

Le dimorphisme sexuel des animaux consiste habituellement en ce que la couleur, la forme ou la taille de certains organes externes varient selon le sexe. Il est difficile d'établir une distinction nette entre ces caractères sexuels et d'autres caractères comme les antennes préhensiles et les nombreux types d'organes copulateurs, qui sont directement liés avec l'accouplement et la fécondation; ces deux groupes de caractères sont souvent appelés respectivement, caractères sexuels secondaires et caractères sexuels accessoires.

La couleur des animaux est le plus souvent due à la réflexion de certaines radiations de la lumière incidente par une couche de pigment déposé à la surface des tissus; ce type de réflexion donne des couleurs pigmentaires normales. Chez de nombreux animaux cependant, la couleur réfléchie par le pigment est modifiée, en certains endroits, par une couche supérieure de structure complexe, et donne des couleurs physiques telles certains bleus et certaines couleurs irisées. Les pigments animaux peuvent appartenir à de nombreux groupes chimiques, mais ceux qui sont responsables des différences sexuelles de coloration sont ordinairement soit des mélanines, soit des caroténoïdes, qui se rencontrent dans la plupart des groupes animaux, soit des ptérines qui sont les pigments des ailes de nombreux Insectes. De nombreux caractères sexuels de coloration impliquent la présence de couleurs physiques, l'un des sexes étant coloré par les pigments seuls, l'autre par les pigments et par une couleur physique. De telles couches structurales peuvent consister en un milieu trouble, produit par des espaces ultra-microscopiques et donnant des bleus Tyndall, ou bien en une structure de lame mince provoquant des colorations irisées comme celles qui se forment dans une goutte d'huile étendue sur l'eau.

Le dimorphisme sexuel de coloration est inconnu chez les Invertébrés inférieurs, mais il est très fréquent chez les Insectes. Chez quelques papillons bleus de Grande-Bretagne (*Polyommatinés*), la différence de couleur entre les sexes est due à des différences de structure dans les écailles des ailes. Chez le *Plebejus argus*, la femelle est brune, coloration de mélanine, tandis que dans le bleu brillant des ailes du mâle, la couleur des mélanines est cachée par des couleurs d'origine physique de la surface des écailles, de sorte que la couleur en lumière réfléchie est bleue; en lumière transmise, le bleu n'apparaît pas et les ailes sont brun sombre.

Ces caractères sexuels sont chez les Insectes sous contrôle génétique et l'on n'a aucune preuve d'un rôle hormonal quelconque.

Chez les poissons, le dimorphisme sexuel de coloration est surtout fréquent dans quelques espèces tropicales, dont la plupart ont été introduites en Grande-Bretagne et élevées avec succès, en aquarium. Cependant quelques espèces qui se rencontrent couramment le long des côtes britanniques, montrent ce phénomène tout aussi nettement que celles des régions chaudes. Le mâle de la «Vieille» (*Labrus mixtus*) est jaune ou orange avec cinq ou six bandes d'un bleu brillant s'étendant en arrière des yeux; les nageoires sont jaunes avec une grande tache bleue sur la dorsale. La femelle a le dos d'un doux brun roux, mais perd entièrement les bandes bleues; elle a cependant deux taches noires près de la nageoire dorsale et une troisième semblable près de la queue. Le jaune du mâle et le brun roux de la femelle sont dus tous deux à des caroténoïdes, mais on ne sait s'ils sont chimiquement identiques.

Il est en effet possible que deux couleurs différentes soient produites par le même caroténoïde; dans un tel cas l'une des couleurs, un rouge ou un jaune, est due au caroténoïde libre, l'autre couleur qui peut être un bleu ou un vert est due au même caroténoïde lié à une protéine. Le bleu du mâle de «Vieille» est produit par l'association de la couleur d'une mélanine et de couleurs d'origine physique; les taches noires de la femelle sont dues à la mélanine seule. On rencontre surtout ce poisson sur les côtes rocheuses de Grande-Bretagne, mais sur les fonds à chalut de la Manche, on capture de grands nombres de «Dragonnets» (*Callionymus lyra*) qui possèdent un dimorphisme sexuel frappant. Le dessin (planche 2) de l'espèce voisine *Callionymus reticulatus*, qui tout récemment a été redécouverte dans les chaluts de Plymouth, montre l'étendue des différences sexuelles de coloration et de dessin. La coloration brillante du mâle de «Dragonnet» n'est complète qu'à l'époque de la reproduction, mais les mâles pubères peuvent toujours se distinguer des femelles par quelques différences de coloration, aussi bien que par le grand développement des lèvres et des rayons de la nageoire dorsale.

Les différences sexuelles de coloration et d'autres caractères, sont largement répandues dans le groupe des Oiseaux, même parmi les espèces domestiques de Grande-Bretagne. Dans le cas de la poule commune, le dimorphisme sexuel de coloration se révèle tout aussi bien dans la crête et les barbillons que dans le plumage. On a prouvé expérimentalement que la grosse crête et les barbillons du coq domestique sont conditionnés par les sécrétions des testicules, en effet la crête peu développée du jeune mâle s'accroît après injection d'une hormone mâle comme la testostérone. De même le plumage des poules domestiques est sous contrôle des hormones ovariennes. On a montré que le plumage sombre de la poule brune «Leghorn» apparaît seulement en présence de sécrétions ovariennes et que le plumage d'une femelle ovariotomisée ou poularde est semblable au plumage brillant d'un mâle normal ou d'un chapon. D'autre part un chapon soumis, pendant la période de croissance des plumes, à des injections d'une hormone ovarienne ou d'une hormone œstrogène synthétique comme le stilbœstrol, forme un plumage de type femelle qui est plus ou moins indiscernable de celui d'une poule normale.

Chez les volailles domestiques, les différences sexuelles dans le dessin et la coloration des plumes sont dues à l'action des œstrogènes sur les plumes en formation. On ne peut cependant pas généraliser ce résultat, car même certaines espèces de faisans n'ont pas exactement le même comportement. Il a été constaté que, comme dans le cas des volailles domestiques, la coloration sombre de la faisane apparaît seulement en présence d'hormones ovariennes; de plus, lors de déficiences ovariennes, les faisanes tendent à acquérir un plumage de type mâle. De même, chez un mâle ou un faisan chaponisé, soumis à des injections d'hormones œstrogènes, les plumes croissant pendant la période de traitement seront de type femelle, mais n'auront pas tous les détails d'une plume femelle normale. Il y a en particulier une différence dans l'angle que les bandes colorées font avec la hampe. On peut le constater dans la planche 1 dans laquelle la figure m montre une plume du dos d'une femelle normale d'un faisan Amherst tandis que la figure k montre la plume du dos d'un faisan mâle Amherst recevant des doses quotidiennes d'œstrone. On a aussi représenté des plumes venues de deux autres régions du corps de ces animaux.

Les couleurs des plumes à deux raies (planche 1, figures k et m) brun foncé et brun clair sont dues à différents degrés d'oxydation des mélanines. Ces couleurs sont purement pigmentaires car la réflexion par la surface est nulle. Mais dans une plume du dos d'un mâle normal (planche 1, figure g) et au niveau des barres foncées d'une plume pendante du mâle (figure a) la lumière réfléchie est irisée et la couleur dominante est un vert foncé. Ici la couleur pigmentaire due à une mélanine est cachée par des couleurs de lame mince. Dans ces plumes irisées du mâle, les barbules sont tordues sur leurs propres axes et présentent leurs côtés larges et plats à l'observateur, tandis que dans les plumes sans lustre des femelles, il n'y a pas de torsion des barbules et celles-ci présentent leurs étroites lames supérieures. Ce fait constitue en lui-même un intéressant dimorphisme sexuel, contrôlé par les hormones ovariennes, comme la coloration des plumes du dos. Quand on injecte à un mâle Amherst des doses croissantes d'œstrone, la torsion des barbules devient de plus en plus faible, et pour de très fortes doses (figure k) la structure de la barbule est identique à celle des barbules homologues d'une plume du dos d'une femelle normale.

Quelques caractères sexuels tels que la torsion des barbules, la couleur et, jusqu'à une certaine limite, la taille des plumes, paraissent donc soumis à des facteurs hormonaux chez les faisans,

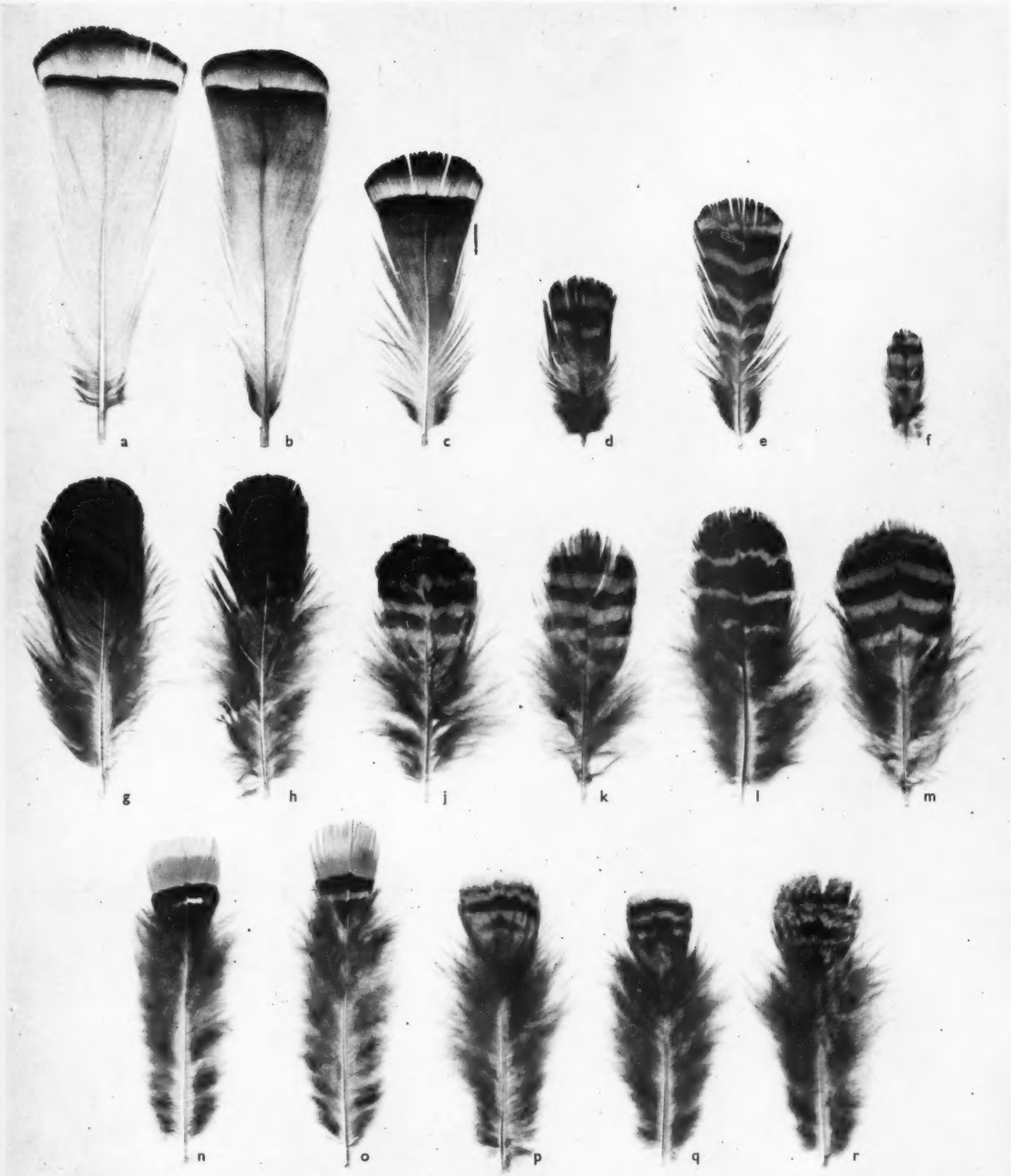


PLANCHE I – *Effet de doses variées d'œstrone sur la couleur et l'aspect de plumes provenant de trois régions du corps d'un faisan mâle Amherst. Rangée supérieure, plumes pendantes; rangée moyenne, plumes du dos; rangée inférieure, plumes de la croupe.* (a), (g), *et* (n) *mâle normal;* (b), (h), *et* (o) *plumes de mâle recevant* 2,5 γ *d'œstrone par jour;* (c), (j), *et* (p) *plumes de mâle recevant* 10 γ *d'œstrone par jour;* (d) *et* (k) *plumes de mâle recevant* 50 γ *d'œstrone par jour;* (e), (l) *et* (q) *plumes de mâle recevant* 100 γ *d'œstrone par jour;* (f), (m) *et* (r) *plumes de femelle normale.*

PLANCHE 2 – Callionymus reticulatus C. et V. *Figures* 1 *et* 1*a, vues dorsale et latérale d'un mâle de* 108 *mm de long pris à Plymouth le* 11 *Mai* 1950. *Figures* 2 *et* 2*a, femelle. (D'après un dessin original en couleurs de A. Fraser Brunner.)*

mais d'autres caractères, en particulier les détails de la disposition des raies, sont indépendants des hormones et probablement régis par les gènes. Ce processus de différenciation sexuelle a été nommé par certains auteurs «type faisan» pour le distinguer du «type poule» dans lequel les caractères sexuels semblent être entièrement sous contrôle hormonal. Il y a cependant, chez les Oiseaux, un troisième type de différenciation sexuelle désigné sous le nom de «type moineau». On a prouvé expérimentalement que les hormones sexuelles ne jouent dans ce type aucun rôle dans la différenciation des caractères sexuels du plumage. Ainsi Crew et Munro [2] ont montré que les caractères sexuels du plumage sont uniquement d'origine génique chez le *Gouldaeornis gouldiae*, une espèce australienne brillamment colorée et montrant un dimorphisme sexuel très prononcé.

Le processus de différenciation sexuelle type «moineau», qui d'ailleurs se retrouve chez les Insectes, donne naissance à des sujets nettement gynandromorphiques, dont un côté du corps est mâle et l'autre femelle. Chez les Passereaux et les Insectes, une distribution latérale anormale du chromosome sexuel, se produisant très tôt dans le développement de l'œuf, provoque la formation d'un animal dont l'un des côtés est génétiquement mâle et l'autre femelle; c'est ce qui s'était produit chez les deux *Gouldaeornis gouldiae*, décrits par Crew et Munro [2], qui possédaient une ligne de démarcation nette entre les côtés mâle et femelle. Il n'est pas rare non plus de trouver des Insectes gynandromorphes. Ford [5] a publié des figures de papillons gynandromorphes, en particulier celle d'un *Polyommatus icarus* dont la coloration est mâle à droite et femelle à gauche.

Parmi les volailles domestiques, on a décrit des individus dont les deux côtés du corps étaient de taille différente; cette asymétrie latérale a été attribuée par Crew et Munro [2] à des distributions anormales des autosomes. Ces individus cependant ne sont pas nécessairement anormaux du point de vue sexuel et il est difficile d'imaginer alors comment un vrai gynandromorphe pourrait se former. Une disposition bilatérale des chromosomes sexuels dans les cellules de la peau, serait masquée par des facteurs hormonaux, et tout le plumage serait de type femelle en cas d'ovaire fonctionnel et de type mâle autrement. Mais il y a des cas de vieilles poules à ovaire atrophié qui ont en certains endroits des plumes de type coq: ceci est dû au fait que les différentes régions emplumées ont des seuils différents de réaction aux œstrogènes.

Dans le type intermédiaire, le type faisan, on peut concevoir qu'un oiseau présente quelque degré de bilatéralité de plumage. S'il avait un ovaire, un côté aurait des plumes de type femelle normal, et l'autre aurait des plumes de type intersexué: femelle par la couleur mais non par le dessin. Si d'autre part l'oiseau n'avait pas d'ovaire fonctionnel, un côté (génétiquement femelle) aurait des plumes de type intersexué: mâle par la couleur et non par le dessin; l'autre côté (génétiquement mâle) aurait des plumes de mâle normal.

Ces quatre types de plumes ont été reproduits expérimentalement chez le faisan commun [3] et chez le faisan Amherst (non publié), mais l'étude la plus proche d'un gynandromorphe naturel est celle d'un faisan commun [1, 7].

Le développement des caractères sexuels de coloration n'est en fait qu'un des processus de la différenciation sexuelle. La détermination des caractères primaires dépend de la constitution génétique de l'individu, autrement dit, du nombre de chromosomes sexuels: si l'embryon a seulement un chromosome x, il donnera chez les mammifères un mâle; chez les Oiseaux et les papillons, une femelle; s'il a deux chromosomes x, il donnera un individu de sexe opposé. Dans quelques groupes, tels les Insectes et les Passereaux, les chromosomes sexuels restent actifs toute la vie et contrôlent la différenciation des caractères sexuels secondaires. Dans les autres groupes, en particulier les volailles domestiques et les mammifères, les chromosomes sexuels déterminent le sexe primaire des glandes génitales et les sécrétions de ces glandes contrôlent ensuite le cours de la différenciation des futurs caractères sexuels. L'existence, chez les faisans, d'un type intermédiaire, doit cependant suggérer qu'il peut y avoir d'autres animaux de type semblable.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BOND, C. J. *J. Genet.*, **3**, 205, 1913.
[2] CREW, F. A. E. et MUNRO, S. S. *Proc. Roy. Soc. Edinb.*, **58**, 114, 1938.
[3] DANFORTH, C. H. *J. Genet.*, **34**, 497, 1937.
[4] DARWIN, C. «The Descent of Man and Selection in Relation to Sex». John Murray, Londres, 1871.
[5] FORD, E. B. «Butterflies». Collins, Londres, 1945.
[6] HUXLEY, J. S. «Evolution: Essays on Aspects of Evolutionary Biology» (Rédacteur-en-chef G. R. de Beer). The Clarendon Press, Oxford, 1938.
[7] HUXLEY, J. S. et BOND, C. J. *J. Genet.*, **29**, 51, 1934.

Identification chimique par une méthode physique

MARY W. PORTER

Il a été reconnu depuis plus d'un siècle que les valeurs constantes des angles interfaciaux des cristaux fournissent le moyen d'identifier les composés chimiques. Difficultés dues à la forme des cristaux. Travaux de Fedorov sur la question, repris par T. V. Barker. Celui-ci meurt prématurément en 1931, mais d'autres continuent son œuvre, et le premier volume du Catalogue Barker vient de paraître. Description illustrée d'exemples de la méthode Barker.

On sait qu'un grand nombre de cristaux sont limités par des faces planes, souvent douées d'un pouvoir réflecteur élevé. Les angles dièdres entre ces faces sont caractéristiques du composé chimique, et dès 1669, Nicolaus Steno prouva la «constance des angles» en mesurant les angles de sections droites de cristaux de quartz. Les premières mesures étaient, bien sûr, assez grossières, mais, dès le début du siècle dernier, on a construit des goniomètres spéciaux pour mesurer les angles des faces cristallines. C'est W. H. Miller, en 1874, qui a conçu les premiers goniomètres théodolites. Les goniomètres modernes peuvent mesurer des angles à quelques secondes près.

On a mesuré avec précision et publié les angles pour plusieurs milliers de composés. On pourrait donc croire que cela donnerait au chimiste un moyen précieux pour identifier un grand nombre de substances. Qu'est-ce qui a empêché le chimiste d'utiliser cette méthode si simple en apparence ? Beaucoup de cristaux ont des faces très nombreuses, ce qui multiplie les angles interfaciaux. Pour l'identification, il est manifestement essentiel de prendre toujours le même angle (ou les mêmes angles) pour la classification. Comment choisir ? La symétrie cristalline ne le décide pas nécessairement.

Les figures 4–6 illustrent assez grossièrement la nature de la difficulté. Elles représentent le même cristal, l'acécaffine, dessiné dans différentes positions. Trois cristallographes dans des laboratoires différents peuvent choisir chacun une position polaire différente comme point de départ pour mesurer et décrire ce cristal. Dans chaque cas, on obtiendra un ensemble de valeurs différentes. Si, par bonheur, ils choisissent tous la même position, une deuxième difficulté peut subsister. Le cristal peut être riche en faces. Laquelle sera considérée comme face-unité à laquelle seront rapportées les positions des faces restantes ? On voit sur la figure 7 les faces terminales d'un cristal de topaze naturelle; on voit sur la figure 8, plus explicite, le même cristal développé d'une façon idéale. Il est nécessaire de décider laquelle des faces 7, 8 ou 9, sera admise comme face-unité.

Un certain nombre de cristallographes ont cherché comment convertir les mesures cristallines recueillies, mais impossibles à classer, en un catalogue d'angles, que l'on pourrait appliquer sans équivoque à l'identification d'espèces chimiques. En 1842, Frankenheim [3] avait classé 700 composés suivant une formulation archaïque du rapport des axes; ce travail est passé inaperçu de tous, sauf de Barker [4]. Plus tard, Fedorov, Professeur à l'Ecole des Mines de Pétrograde, s'attaqua à l'ensemble du problème d'une façon remarquable. Sa méthode, fondée sur les théories de la structure cristalline, s'est révélée fructueuse. En 1902, on expédia à Fedorov, d'Angleterre, aux fins d'identification, 50 composés cristallisés, de complexité chimique variable. Ils se trouvaient chacun dans un tube séparé, numéroté, mais anonyme. Fedorov fit les mesures, et donna 48 réponses correctes. Les cristaux du 49e tube étaient trop mal formés pour être identifiés, et le 50e contenait une substance absente de son catalogue. En fait, on n'en avait jamais auparavant fait l'examen cristallographique [5]. On voit, sur les figures 1 et 2, deux composés identifiés par la méthode de Fedorov.

Barker obtint un résultat remarquable avec la méthode de Fedorov en 1917. Govaerts lui fit parvenir un cristal de composition inconnue, qui avait été extrait des intestins d'un soldat. On le voit sur la figure 1; ses dimensions réelles sont $9 \times 7{,}5 \times 4{,}5$ mm; il pèse 0,229 g. La face antérieure du cristal est bien développée, avec des faces cristallines nettement définies; la face

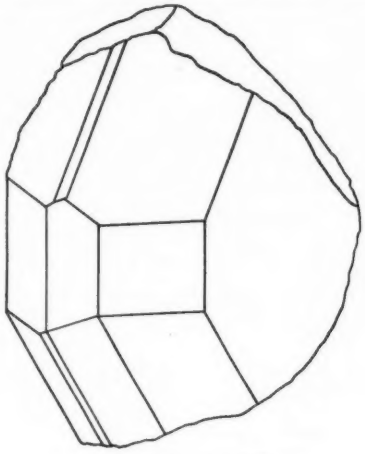


FIGURE 1 – *Salol.*

postérieure est arrondie. Après 65 minutes de recherches, et sans utiliser l'analyse chimique, Barker reconnut qu'il s'agissait du médicament salol (salicylate de phényle). On a confirmé simplement l'identification par une détermination de point de fusion sur une écaille du cristal pesant moins de 100 μg; on a examiné au microscope les propriétés optiques de la matière resolidifiée [1].

On voit sur les figures 2 et 3 des cristaux de struvite (orthophosphate ammoniaco-magnésien hexahydraté), trouvés dans les poumons d'un individu disséqué. Ces cristaux ont été identifiés par Barker et l'auteur du présent article, toujours par la méthode de Fedorov [2].

Les cristallographes, en premier lieu Sir Henry Miers, furent impressionnés par ces réussites. Il suggéra à Barker d'aller à Pétrograde en 1908–9, pour se documenter sur la méthode de Fedorov; Barker revint avec l'idée de la perfectionner et

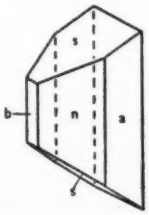


FIGURE 2 – *Struvite.*

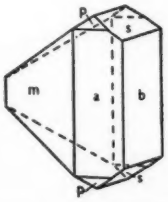


FIGURE 3 – *Struvite.*

d'en permettre une utilisation plus généralisée. Fedorov présenta son grand catalogue de cristaux, *Das Krystallreich*, où se trouvaient quelques 10 000 composés, à l'Académie des Sciences de Russie en 1912. Mais la publication n'eut lieu qu'après sa mort, en 1920 [6]. Barker avait collaboré à son élaboration. Mais il acquit petit à petit la conviction que la méthode de Fedorov, fondée sur des théories de structure cristalline, avec ses calculs longs et compliqués, était trop complexe pour se généraliser. Aussi se mit-il à la recherche d'une méthode plus simple. Elle s'appuie, non plus sur la structure, mais seulement sur la forme géométrique, et demande moins de calculs. Il réussit à formuler un ensemble de règles simples pour choisir les angles de classification pour le catalogue. Il les a publiées dans un petit ouvrage, *Systematic Crystallography* [4]. Son intention était de le faire suivre d'un catalogue des angles des cristaux. Il reçut les encouragements de Lord Rutherford et de Sir Henry Miers. Le travail devait commencer le 1er Mai 1931, mais Barker mourut subitement deux semaines avant.

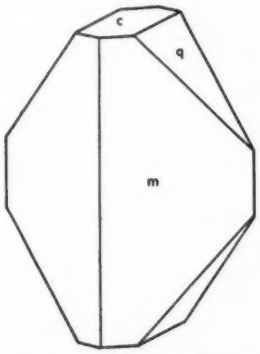


FIGURE 4 – *Acécaffine (position de l'auteur).*

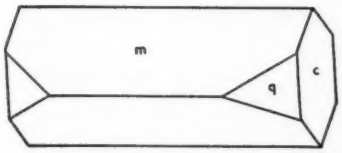


FIGURE 5 – *Acécaffine (position de Barker).*

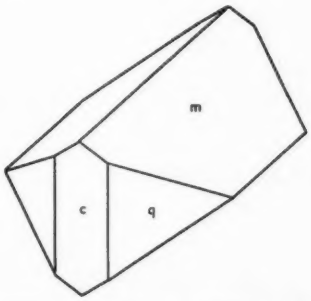


FIGURE 6 – *Acécaffine (autre position).*

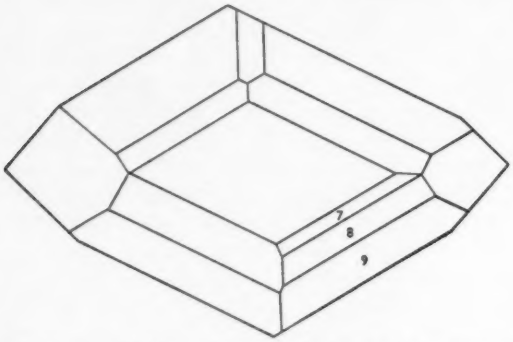


FIGURE 7 – *Topaze. Faces terminales d'un cristal naturel.*

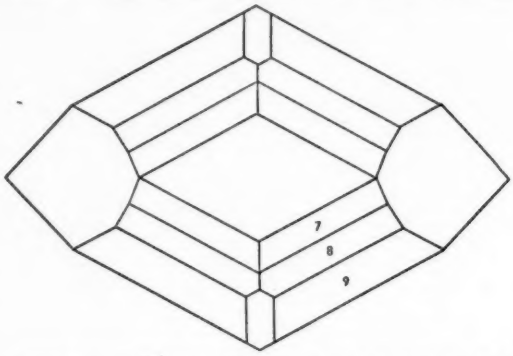


FIGURE 8 – *Topaze. Faces terminales du même cristal, développé de façon idéale.*

Immédiatement, un certain nombre de cristallographes, à Oxford, se demandèrent s'il était possible d'établir le Catalogue Barker après la mort de son initiateur, et sans sa direction. Ils décidèrent d'essayer la méthode indépendamment. A la fin de l'année, l'accord était unanime. La méthode était utilisable, et il fallait suivre la voie tracée.

Quelques années plus tard, le catalogue pouvait être considéré comme assez avancé pour qu'on puisse mettre à l'épreuve son utilité pour identifier des composés. L'auteur de cet article avait déjà conçu une épreuve, que Barker avait réussie, et décrite [4]. Mais l'intérêt en était restreint, car Barker avait une connaissance exceptionnelle de ce genre de travail. D'ailleurs, le nombre de substances sur lesquelles pouvaient porter les essais était relativement petit. On décida d'organiser de nouveaux essais portant sur deux des systèmes cristallins les plus compliqués: orthorhombique et monoclinique. On envoya à Bennett, alors professeur de chimie à *King's College*, à Londres, qui avait offert sa collaboration, une liste de 1230 composés, prêts à rentrer dans le catalogue. Il choisit 16 composés de la liste, qu'il envoya à Oxford numérotés mais anonymes [7]. Sur les 16, 15 furent reconnus avec exactitude. On ne put mesurer le dernier échantillon; les faces n'étaient pas assez bonnes pour réfléchir même modérément bien la lumière, sur le goniomètre. Voici la liste de ces substances:

Liste des composés identifiés comme test du Catalogue Barker

1. Ethyl-2:4-dinitrophényl-aniline.
2. Méthylanilide de l'acide benzène-sulfonique.
3. Benzoate de benzène-azo-β-naphtyle.
4. Tribenzylamine.
5. Benzoate de phényle.
6. 1-Phényl-3-méthyl-4-benzylidène-pyrazolone.
7. Méthylanilide de l'acide paratoluène-sulfonique.
8. Nitroprussiate de sodium (dihydrate).
9. Sulfate de potassium.
10. Soufre.
11. (Non mesurable.)
12. Sulfate d'ammonium.
13. Benzoate d'eugénol.
14. Nitrate de potassium.
15. Orthophosphate monopotassique.
16. Topaze.

On remarquera que beaucoup de ces produits ont une composition chimique compliquée, et seraient difficiles à identifier autrement, surtout comme c'était le cas, avec seulement un ou deux petits cristaux. La durée nécessaire à l'identification d'un composé a varié de trente minutes pour les plus faciles, à quatre heures pour les plus difficiles.

Le Catalogue a permis à Bannister et Hey d'identifier des cristaux trouvés par l'Expédition Scotia dans des échantillons prélevés au fond de la mer de Weddell [8]. On a mesuré avec succès plusieurs des cristaux, dont les dimensions variaient entre 0,2 × 0,1 mm et 0,3 × 0,15 mm, et déterminé les angles de classification de Barker. Les propriétés optiques et les diagrammes de Laue de ces cristaux ont confirmé leur symétrie rhomboédrique. En utilisant une table de composés rhomboédriques, établie par Hey suivant la méthode de Barker, on a pu voir qu'il s'agissait d'oxalate de calcium hydraté, Une identification à la manière habituelle, par analyse chimique, était dans ce cas, hors de question.

Le premier volume du catalogue est complet [9]. Il contient les angles de classification de 3000 composés, appartenant aux systèmes rhomboédriques, hexagonaux, tricliniques et orthorhombiques.

IDENTIFICATION D'UNE SUBSTANCE INCONNUE

Pour comprendre la méthode de Barker, nous allons décrire les étapes de l'identification d'une substance inconnue. On se bornera aux problèmes pratiques, sans se préoccuper des principes. On laissera dans l'ombre les complications possibles, mais il ne faudrait pas en conclure qu'elles sont insurmontables.

L'appareil le plus commode est un goniomètre théodolite; Fedorov, comme Barker, n'employaient que celui-là. C'est jusqu'à présent celui de Goldschmidt qui est le plus connu. On fabrique actuellement un modèle analogue en Grande-Bretagne. Il comprend une lunette, un collimateur, et deux cercles divisés à angle droit — le cercle vertical (V) et le cercle horizontal (H). On monte le cristal avec un peu de cire sur un support, assujetti par un socle sur le plateau du goniomètre; on le fait tourner de façon à amener chaque face à son tour à la position de réflexion. La lumière du collimateur tombe sur la face cristalline et le rayon réfléchi traverse la lunette, où l'on observe l'image de la fente lumineuse du collimateur; on l'ajuste aussi exactement que possible sur le réticule, et on lit les positions sur les deux cercles. La lecture V donne l'angle correspondant à la longitude géographique, la lecture H donne l'angle correspondant à la latitude géographique. Si on ne peut se procurer un instrument à deux cercles, on peut utiliser le goniomètre à un seul cercle, mais les mesures sont plus laborieuses et l'élaboration de la carte, ou projection, est plus difficile.

La première chose à faire est un croquis à main levée du cristal à identifier, pour reconnaître ses faces au goniomètre pendant les mesures. On donne à chacune un numéro qui apparaît dans la table des mesures, puis dans la carte, ou projection du cristal. En faisant son croquis, l'observateur remarquera que les faces se groupent en un petit nombre de zones, ou groupes de faces à arêtes parallèles. Ensuite, on monte le cristal et on l'ajuste sur le goniomètre, de façon à ce que l'axe d'une des zones soit parallèle à l'un des axes du goniomètre; on effectue alors les lectures V et H pour chaque face.

Pour plus de clarté, on va décrire maintenant un cas particulier. Supposons qu'on ait obtenu les mesures du tableau 1. Dans la colonne 1, se trouvent les numéros donnés aux faces sur le croquis à main levée. Dans la colonne 2, une lettre grecque indique la qualité — bonne, mauvaise, ou indifférente — de la réflexion lumineuse sur la face correspondante. Dans la colonne 3, on a les indices des faces: ce sont les inclinaisons relatives des faces par rapport à des axes de référence imaginaires. Les lectures sur les cercles horizontaux et verticaux sont donnés dans les colonnes 4 et 6. Elles permettent une projection (voir figure 9). Les plus commodes sont les projections stéréographique et gnomonique; nous

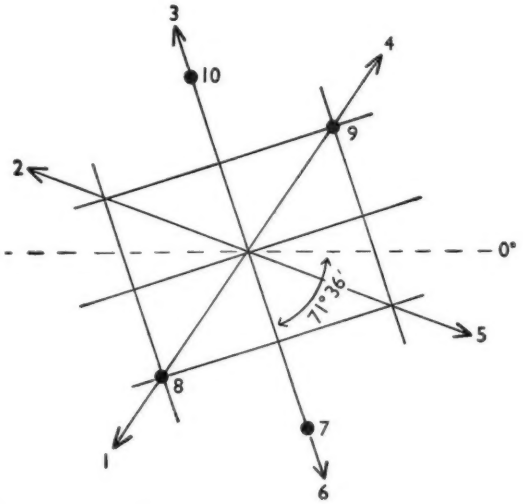


FIGURE 9 – *Projection gnomonique avant la détermination de φ.*

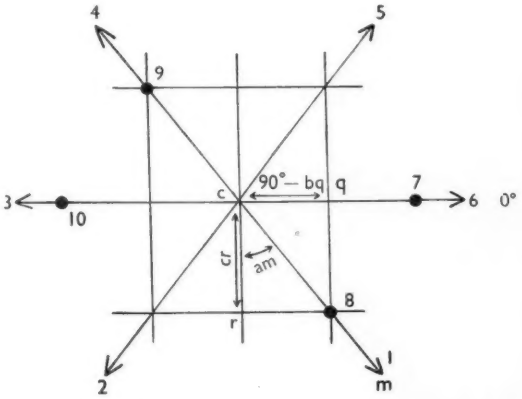


FIGURE 10 – *Projection gnomonique après la détermination de φ.*

TABLEAU I

1	2	3	4	5	6	7
Numéro de la face	*Réflexion*	*Indices*	*V* (*Lecture sur le cercle vertical*)	φ (= *V* − 71° 36′)	*H* (*Lecture sur le cercle horizontal*)	φ (= *H* − 10°)
1	β	m(110)	123° 39′	52° 3′	100° 0′	90° 0′
2	δ	m(1$\bar{1}$0)	199° 30′	127° 54′	100° 32′	90° 32′
3	γ	b(0$\bar{1}$0)	251° 23′	179° 47′	100° 45′	90° 45′
4	β	m($\bar{1}\bar{1}$0)	304° 2′	232° 26′	99° 55′	89° 55′
5	β	m($\bar{1}$10)	19° 47′	308° 11′	99° 52′	89° 52′
6	δ	b(010)	71° 32′	359° 56′	99° 25′	89° 25′
7	β	k(021)	71° 58′	0° 22′	46° 10′	36° 10′
8	γ	o(111)	124° 27′	52° 51′	41° 4′	31° 4′
10	β	k(0$\bar{2}$1)	251° 15′	179° 39′	46° 36′	36° 36′
9	δ[1]	o($\bar{1}$11)	304° 41′	233° 5′	40° 34′	30° 34′

[1] Approximatif.
(Dimensions du cristal 2 × 1 × 1 mm)

TABLEAU II

Système: Orthorhombique Symétrie: 222
Angles: *cr* = 25° 20′, am = 37° 54′, bq = 69° 46′
Formes: m(110), b(010), k(021), o (111)

				Différence		
	cr	am	bq	*cr*	am	bq
Acide 1-naphtylamine-2-sulfonique ..	24° 39′	38° 27′	69° 59′	41′	33′	13′
α-Méthyl-glucoside	25° 6′	37° 29′	70° 14′	14′	25′	28′
Iodure de cinchonine, alcool méthylique ..	25° 8′	38° 45′	69° 22′	12′	51′	24′
Oxalate neutre d'ammonium	25° 22′	37° 57′	69° 42′	2′	3′	4′
Laserpitine	25° 28′	36° 58′	70° 16′	8′	56′	30′
1:8-Dinitronaphtalène	25° 34′	36° 57′	70° 12′	14′	57′	26′
Platinihexachlorure de *bis*-tripropyl-ammonium	25° 47′	37° 13′	69° 52′	27′	41′	6′
Citrate trisodique, pentahydrate	25° 55′	38° 51′	68° 37′	35′	57′	1° 9′

n'envisagerons que cette dernière. On suppose le cristal au centre d'une sphère: la normale à chaque face coupe la sphère en un point donné. Prolongeons ces normales jusqu'à leur intersection avec le plan tangent au pôle nord de la sphère. Ce plan est le plan de projection gnomonique. Dans le cas du goniomètre théodolite, il est parallèle au plan du cercle vertical. Sur la projection, chaque face du cristal est représentée par un point, sauf les faces du prisme qui se trouvent dans le plan de projection, et sont indiquées par des flèches.

Il faut modifier quelque peu les lectures V et H avant d'effectuer la projection gnomonique définitive pour tenir compte du zéro des deux échelles. Les lectures corrigées sont désignées habituellement par φ et ρ. On voit sur la figure 10 une projection qui utilise ces valeurs de φ et de ρ, si bien que le cristal apparaît dans une position standard, avec un axe de longitude 0. Le cristallographe entraîné, cependant, se dispense de cette deuxième projection.

On applique alors les règles de Barker. La plus importante, valable pour tous les systèmes, est contenue dans le «principe des indices les plus simples», c'est-à-dire le choix d'indices ne faisant intervenir, si possible, que les entiers 0 et 1. De plus, comme on le voit sur la figure 10, il y a trois angles de classification pour le système orthorhombique, *cr*, am, bq, et l'angle am doit être

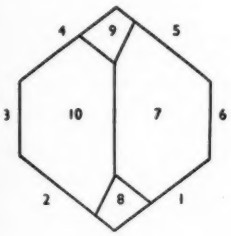


FIGURE 11 – *Projection verticale de l'oxalate d'ammonium.*

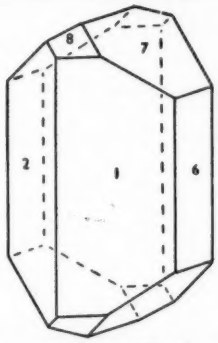


FIGURE 12 – *Dessin en perspective de l'oxalate d'ammonium.*

inférieur à 45°, et plus proche de 45° que *cr* ou bq. L'angle principal de classification pour des composés orthorhombiques est *cr*, et les composés sont classés suivant cet angle. Pour notre cristal inconnu, que nous cherchons à identifier, les angles sont:

$$cr = 25° 20', \quad am = 37° 54', \quad bq = 69° 46'.$$

On consulte la table de classification pour les composés orthorhombiques dans le Catalogue; on examine toutes les valeurs de l'angle *cr* de 24° 39′ à 25° 55′, pour se mettre à l'abri de variations possibles dues aux imperfections du cristal. Entre ces limites, il y a soixante-et-un composés, et il faut alors s'adresser au deuxième angle de classification. Sa valeur particulière permet de réduire à huit le nombre des composés possibles (voir tableau II); la concordance étroite entre les angles du cristal inconnu et ceux de l'oxalate neutre d'ammonium dans la liste saute aux yeux. L'étape suivante est d'étudier le développement de la forme des cristaux d'oxalate neutre d'ammonium dans la partie descriptive du Catalogue: on trouve qu'elle est identique à celle du spécimen, et l'identité de celui-ci est désormais établie. On voit sur la figure 11 un dessin du cristal vu par dessus; la figure 12 est un dessin en perspective. L'identification de ce composé particulier a pris 1 heure et demie.

Dans d'autres cas, il peut être nécessaire de consulter la partie descriptive du Catalogue pour l'une ou l'autre de quelques propriétés physiques simples, telles que couleur, clivage, point de fusion, densité ou propriétés optiques; Barker a fortement recommandé ce type de confirmation.

On a montré en détail la valeur pratique de la méthode de Barker pour le chimiste. On peut ajouter qu'elle a quelques avantages particuliers sur d'autres méthodes d'identification de composés chimiques. De très petites quantités suffisent: on peut classer dans le Catalogue un cristal ne mesurant pas plus d'un demi-millimètre dans une direction quelconque, et la mesure laisse le produit intact. Comme avantage supplémentaire, on peut identifier un composé complexe aussi rapidement qu'un composé simple, et bien plus vite que si l'on employait l'analyse chimique.

C'est un plaisir de mentionner ici l'aide prodiguée par bien des chercheurs dans la période critique qui a suivi la mort prématurée de Barker très peu avant la date choisie pour commencer le Catalogue. Avec la bienveillante permission du Professeur Bowman, ceux qui s'occupaient d'établir le Catalogue installèrent leur quartier général au *Mineralogical Department* de l'*University Museum* à Oxford. A la retraite du professeur Bowman, en 1941, MM. Spiller et Powell ont prolongé l'hébergement. Depuis 1948, le quartier général a été accueilli au *Department of Geology and Mineralogy* avec la permission bienveillante du professeur Douglas, et de son successeur, le professeur Wager.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BARKER, T. V. *Lancet*, **1**, 798, 1917.

[2] PORTER, M. W. *Amer. Min.*, **9**, 93, 1924.

[3] FRANKENHEIM, M. L. *Nova Acta Acad. Leop. Carol.*, **19**(2), 471, 1842.

[4] BARKER, T. V. «Systematic Crystallography». Thomas Murby & Co., Londres, 1930.

[5] *Idem. The Times* (Russian Suppl.), «Crystallo-Chemical Analysis», 26 Février 1916.

[6] FEDOROV, E. S. VON. *Mém. Acad. Sci. Russie* (Pétrograde), **8**, 36, 1920.

[7] PORTER, M. W. et SPILLER, R. C. *Nature*, **144**, 298, 1939.

[8] BANNISTER, F. A. et HEY, M. H. «*Discovery*» *Rep.*, **13**, 60, 1936.

[9] PORTER, M. W. et SPILLER, R. C. «The Barker Index of Crystals». W. Heffer and Sons Ltd., Cambridge.

Les maladies à polyèdres des insectes

KENNETH M. SMITH

Depuis peu on étudie activement le comportement des virus qui provoquent des maladies à polyèdres chez les Insectes, surtout chez les Hyménoptères et les Lépidoptères. Description détaillée et illustrée de l'action des virus sur les insectes et de leur mode de propagation, où de minuscules cristaux polyédriques, qui survivent même à la dessiccation, jouent un rôle important. Utilisation possible des polyèdres infectieux dans la lutte contre les insectes nuisibles.

En 1892, un botaniste russe, Iwanowsky, en étudiant une maladie du tabac connue sous le nom de mosaïque du tabac, démontre au cours de ses expériences qu'elle est due à un agent assez petit pour passer à travers les pores d'une bougie de porcelaine poreuse retenant les bactéries. Cette découverte des «virus filtrants» ouvre un domaine probablement aussi vaste que celui découvert, au XVIIe siècle par van Leeuwenhoek avec ses «petits animaux». Cependant les deux découvertes ne sont pas tout à fait comparables. Au moyen du microscope, même avec l'instrument primitif de Leeuwenhoek on pouvait voir et décrire les bactéries et les autres représentants du monde nouveau de la microbiologie. Aucun microscope optique ne peut déceler les virus qui, à très peu d'exceptions près, se situent au delà du pouvoir séparateur des microscopes utilisant la lumière visible. L'invention du microscope électronique et le développement des méthodes d'ultracentrifugation ont pourtant renversé la situation et les techniques modernes permettent de voir et de photographier les virus, même les plus petits.

Les virus attaquent toutes sortes d'organismes vivants, depuis les bactéries jusqu'à l'homme. Les mieux connus sont, mis à part ceux qui s'attaquent aux animaux supérieurs, les virus des plantes et des bactéries. On donne à ces derniers le nom de bactériophages. Il existe pourtant tout un groupe de virus s'attaquant aux insectes qui ont très peu retenu l'attention jusqu'à une époque récente. Ce fait est plutôt curieux, car beaucoup présentent un très grand intérêt, dû surtout aux modifications extraordinaires qu'ils produisent dans le corps de l'animal infecté. Ces maladies sont dites maladies à polyèdres car elles sont caractérisées par le développement à l'intérieur de l'insecte d'une énorme quantité de cristaux à nombreuses facettes. Les figures 2, 4 et 10 montrent quelques-uns de ces polyèdres.

TYPES D'INSECTES ATTAQUÉS PAR LES VIRUS

On a décrit des maladies à virus de type «maladie à polyèdres» chez des insectes de groupes variés, mais surtout chez des *Hyménoptères* (fourmis, abeilles et guêpes) et les *Lépidoptères* (papillons); une étude plus approfondie montrerait sans doute que d'autres groupes sont sensibles. Une propriété intéressante de ces virus d'insectes est qu'ils n'attaquent que les stades larvaires, laissant apparemment indemnes les adultes.

Certains de ces virus qui s'attaquent à des chenilles sont connus depuis longtemps; ils ne représentent pourtant qu'une partie des virus existants. Des expériences poursuivies à Cambridge ont montré que dans des élevages de chenilles, pratiqués sur une grande échelle, pendant assez longtemps, on peut toujours s'attendre à voir apparaître une maladie à virus. La preuve en a été faite sur cinq espèces d'Ecailles, quatre espèces de vers à soie géants tropicaux (figure 1) et la Phalène (*Abraxas grossulariata*). Aucun de ces virus n'avait été décrit auparavant. On discutera plus loin une explication possible de l'apparition soudaine de virus dans un groupe de chenilles apparemment saines.

Deux des maladies à polyèdres les mieux connues, pour les chenilles, sont celles qui s'attaquent au ver à soie (*Bombyx mori*) et à la Nonne (*Lymantria monaca*). La première est connue sous le nom de «jaunisse» à cause de la couleur jaune que présentent les vers à soie infectés. Les Allemands ont donné à la seconde le nom de Wipfelkrankheit ou «maladie du sommet des arbres» dû au fait que vers la fin du siècle dernier une épidémie terrible détruisit les populations de larves de Nonnes qui causaient des dégâts importants dans les forêts de conifères de l'Europe centrale; les chenilles infectées migrent vers le sommet des arbres où elles meurent et restent suspendues par leurs pattes

abdominales. Les chenilles ainsi mortes sont de simples sacs flasques à demi remplis de polyèdres. On a pensé que cette migration en masse vers le sommet des arbres pourrait être en rapport avec une asphyxie partielle due à la pression des corps polyédriques sur les fines trachées servant à la respiration. Dans cette hypothèse les chenilles monteraient au sommet des arbres pour y trouver davantage de courants d'air. La rapide désintégration des tissus internes est typique de ces virus de chenilles. La figure 9 montre une chenille (*A. io*) morte et suspendue de manière caractéristique par ses pattes abdominales.

PROPAGATION DES VIRUS À POLYÈDRES

Il est certain que ces virus de chenilles sont des agents très infectieux. Les polyèdres ne sont pas eux-mêmes des particules de virus comme on l'a cru naguère mais ils contiennent les virus. Ces polyèdres sont extrêmement stables; desséchés ils contiennent encore le virus infectieux. Introduits dans le tube digestif d'une chenille sensible ils se dissolvent sous l'action des sécrétions alcalines et libèrent les particules de virus. Les polyèdres agissent ainsi comme une forme extrêmement efficace de transport pour la dispersion de la maladie. La contamination des chenilles peut donc s'effectuer par ingestion de polyèdres déposés sur les feuilles qui servent de nourriture, par des chenilles infectées. L'efficacité de ce mode de dispersion semble cependant varier avec les espèces de chenilles et aussi avec les virus, ceux-ci étant très spécifiques. Ainsi il est facile d'infecter les larves de Phalènes en humectant leurs pièces buccales avec une suspension de polyèdres mais moins aisé d'infecter une autre espèce de la même manière.

La contamination de la nourriture et de l'habitat par les polyèdres découle de certains symptômes de la maladie elle-même. Dans quelques espèces les chenilles malades exsudent de grandes quantités de liquide contenant des polyèdres (voir figures 6 et 10); les excréments eux-mêmes sont infectieux. Dans les dernières phases de la maladie la chenille se transforme comme nous l'avons déjà noté en un sac rempli de polyèdres. La peau de ces chenilles se rompt très facilement libérant des millions de polyèdres qui, capables de supporter la dessiccation, répandent au loin la maladie. Le passage du virus des parents à leur descendance, constitue un autre mode très important de propagation des maladies à polyèdres. C'est là un phénomène comparativement rare pour les maladies à virus des plantes ou des animaux supérieurs.

La description d'une maladie à polyèdres qui frappe le ver à soie du chêne (*Telea polyphemus*) (figure 1) nous servira à illustrer quelques-uns de ces points. Quand on infecte artificiellement une chenille de cette espèce, parvenue à moitié de sa croissance, à l'aide du virus spécifique, par ingestion ou inoculation, l'insecte devient inerte et cesse de croître bien qu'il continue à s'alimenter pendant un certain temps. Fréquemment des gouttes de liquide, sans couleur au début, noircissant par la suite, exsudent du corps de l'animal (voir figure 6). Si l'on examine de telles gouttes au microscope optique à l'immersion on y trouve un grand nombre de polyèdres (voir figure 10). Il arrive parfois que des larves infectées à l'approche de la maturité, achèvent leur vie larvaire, tissent un cocon et même nymphosent. Si l'on ouvre alors le cocon on y trouve soit une larve soit une chrysalide mortes remplies de polyèdres (figure 7). Ces remarques s'appliquent aux chenilles qui sont activement malades. Cependant le virus peut être présent sous forme latente dans une chenille; en voici la preuve: des chenilles apparemment en bonne santé du ver à soie du chêne nymphosent et donnent des papillons; à partir de ces papillons on obtient de nombreux œufs fertiles et parmi les chenilles nées de ces œufs un certain pourcentage meurt de maladie à polyèdres à un âge variant de 14 jours à moins de 48 heures. L'examen des chenilles mortes moins de 48 heures après l'éclosion montre qu'elles contiennent de grandes quantités de polyèdres. On doit donc admettre que le virus s'est développé à l'intérieur de l'embryon en développement dans l'œuf car on peut difficilement supposer qu'une telle quantité de polyèdres ait pu se développer en moins de 48 heures, ce qui serait le cas si l'infection ne s'était produite qu'à l'extérieur de l'œuf au moment de l'éclosion de la jeune larve.

On a aussi élevé quelques centaines de larves de l'Ecaille Martre (*Arctia caja*) au laboratoire dans une pièce où aucune larve d'Ecaille n'avait jamais été élevée auparavant. Les chenilles en bonne santé ont fourni quatre générations sans présenter de diapause (période de repos); à la cinquième génération une maladie à polyèdres se déclara et extermina tout le stock de chenilles. Il semble donc que ces virus soient capables de rester longtemps latents à l'intérieur d'une chenille sensible, passant d'une génération à l'autre jusqu'à ce que sous l'action de quelque

stimulus, de nature encore inconnue, le virus prolifère activement, déclenchant la maladie. Un examen soigneux des tissus des chenilles apparemment normales au moyen du microscope électronique pourra peut-être nous fournir des informations supplémentaires sur ces infections latentes. On a déclaré à plusieurs reprises qu'on peut induire la production de virus chez les vers à soie en nourrissant les chenilles avec certains produits chimiques et il semble en effet que dans certaines circonstances l'ingestion de produits chimiques provoque une maladie à polyèdres chez les vers à soie. Il paraît toutefois plus vraisemblable que le virus était déjà présent dans l'animal sous une forme latente et que le produit chimique a seulement induit la multiplication du virus et provoqué ainsi la maladie.

MODIFICATIONS CONSTATÉES CHEZ LES CHENILLES MALADES

On décrit parfois les maladies à polyèdres des insectes comme des maladies des noyaux, parce que les modifications pathologiques semblent débuter à l'intérieur du noyau des cellules. Il n'est pas certain qu'il en soit ainsi pour toutes les maladies à polyèdres et dans certains cas le foyer de multiplication se trouve peut-être dans le cytoplasme. En tout cas, il n'est pas douteux qu'à un certain stade de la maladie à polyèdres ces curieux cristaux à nombreuses facettes commencent à se former dans les noyaux des cellules sensibles. La figure 2 montre une photomicrographie prise au microscope optique d'une coupe d'une chenille de Phalène (*Abraxas grossulariata*) infectée par une maladie à polyèdres. La structure apparente en nid d'abeilles des noyaux exagérément gonflés est due aux polyèdres qui les remplissent. C'est un état similaire qu'illustre la figure 4 pour un seul noyau cellulaire d'une larve de la mite commune (*Tineola bisselliella*) atteinte d'une maladie à virus. A en juger par l'expansion produite par la pression des polyèdres qu'elle contient, la membrane nucléaire doit être extrêmement élastique. Pourtant le noyau peut éclater et libérer les cristaux dans le cytoplasme avoisinant. Au cours de la progression de la maladie les cellules se désintègrent aussi et la chenille en arrive à la condition finale illustrée par la figure 9.

NATURE DES POLYÈDRES

On a cherché longtemps le rapport entre les polyèdres et le virus lui-même. On a pensé que ces polyèdres étaient une sorte d'organisme responsable de la maladie et on leur a donné des noms comme *Crystalloplasma polyedricum* et *Chlamydozoon prowazeki*. Mais on a montré récemment que ces corps qui semblent être de vrais cristaux ne sont pas eux-mêmes les agents infectants mais contiennent les virus [1, 2].

Si l'on dissout un polyèdre dans le carbonate de sodium faible et que l'on porte la préparation sous le microscope optique à fort grossissement, en utilisant l'illumination sur fond noir, on peut observer un phénomène intéressant. Chaque polyèdre est entouré d'une sorte de membrane et lors de la dissolution du cristal on voit un grand nombre de points très réfringents qui vibrent violemment à l'intérieur de cette membrane dont un on deux s'échappent parfois et disparaissent. Ces points sont les particules de virus trop petites pour être séparées par le microscope optique mais apparaissant ainsi sur fond noir comme des points brillants agités par le mouvement brownien.

On peut obtenir une image plus nette de la dissolution des polyèdres en utilisant le microscope électronique à un grossissement d'environ 10 000. La figure 5 est une micrographie électronique prise par le Dr. R. W. G. Wyckoff; elle montre la membrane qui entourait le polyèdre avant dissolution dans l'alcali faible, affaissée. Les particules de virus libérées apparaissent sous forme de bâtonnets. Dans ce cas le polyèdre venait d'une chenille infectée de l'Ecaille marbrée (*Panaxia dominula*), cette maladie ayant un virus en bâtonnet toujours bien défini [1, 2]; il ne s'ensuit pas que tous les virus de ce type aient la forme de bâtonnets. On a même de bonnes raisons de penser que quelques-uns de ces virus à polyèdres sont sphériques [3] tandis que dans d'autres maladies à polyèdres on n'a pu encore isoler aucune particule de virus.

On voit d'après cette brève description des polyèdres qu'il y a encore beaucoup à apprendre au sujet de leur fonction. Ce sont des cristaux de protéine mais d'une protéine différente de celle des particules de virus; dans certaines maladies les cristaux contiennent environ 3 à 5% de virus. Quelle est la fonction des cristaux, pourquoi chacun est-il entouré d'une membrane? De quelle manière les particules de virus viennent-elles dans le cristal? Inclusion durant la croissance du cristal ou formation à son intérieur? Pour le moment nous n'avons aucune réponse à ces questions, mais il ne semble pas que la croissance puisse se faire à l'intérieur du cristal. Il ne semble pas non plus possible que des quantités de bâtonnets de virus telles que celles constatées dans certaines circonstances puissent être incluses

FIGURE 1 – *Femelle du ver à soie du chêne* (T. polyphemus). (*Légèrement réduit.*)

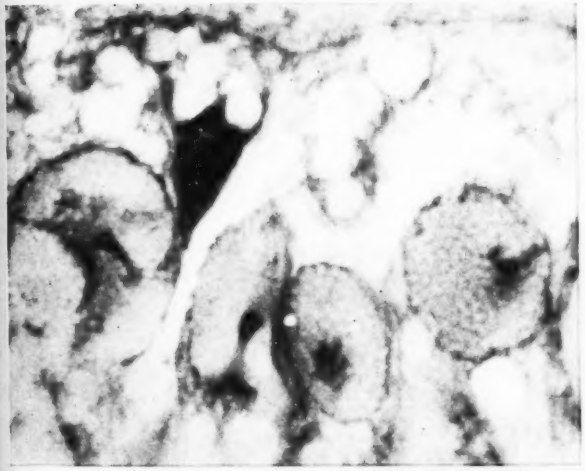


FIGURE 2 – *Coupe transversale d'une chenille de Phalène* (Abraxas grossulariata), *infectée par une maladie à polyèdres. Noter les noyaux des cellules remplis de polyèdres et énormément dilatés.* (× c. 1200)

FIGURE 3 – *Chenilles de la mite commune des vêtements* (Tineola bisselliella) *tuées par une maladie à polyèdres. On peut voir quelques larves normales de couleur pâle.*

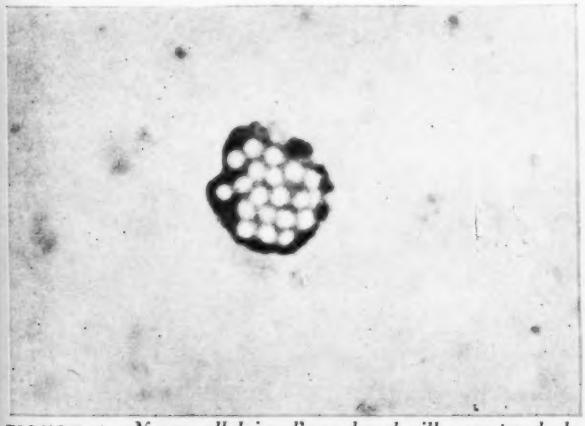


FIGURE 4 – *Noyau cellulaire d'une des chenilles mortes de la figure* 3. *Noter les polyèdres.* (× c. 1500)

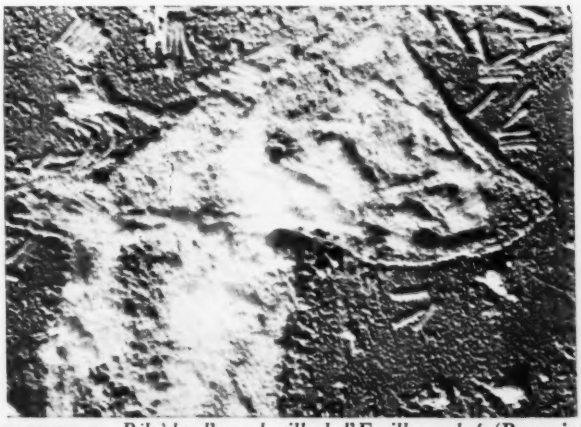


FIGURE 5 – *Polyèdre d'une chenille de l'Ecaille marbrée* (Panaxia dominula). *Le cristal a été dissous dans le carbonate de sodium faible, laissant la membrane limitante et libérant les bâtonnets de virus.* (× 10 500)

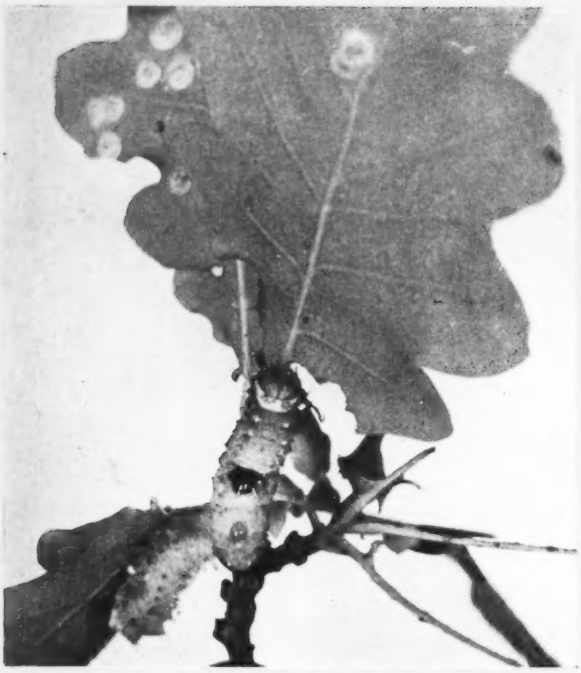


FIGURE 6 – *Deux chenilles du ver à soie du chêne infectées par une maladie à polyèdres. Noter le liquide qui suinte de la surface dorsale de la chenille au centre de la figure. (Légèrement réduit.)*

FIGURE 7 – *Chenille infectée du ver à soie du chêne morte avant la nymphose. Le cocon ouvert montre la larve morte remplie de polyèdres.*

FIGURE 8 – *Chenille en bonne santé du ver à soie du chêne. (Légèrement réduit.)*

FIGURE 9 – *Chenille de* A. io *morte d'une maladie à polyèdres. Noter l'aspect caractéristique de la larve morte: sac plein de polyèdres, suspendu par l'une des pattes abdominales.*

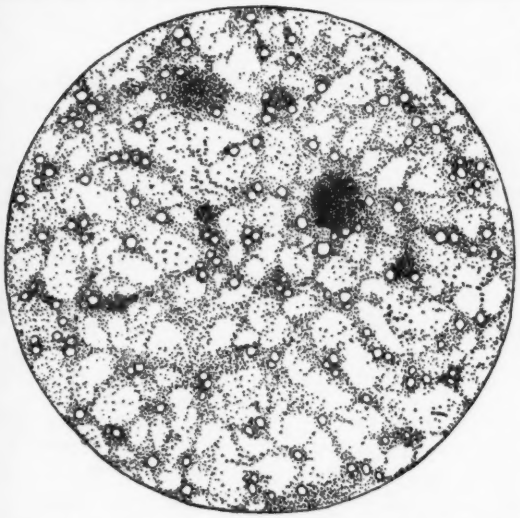


FIGURE 10 – *Liquide exsudé par la chenille infectée de la figure 6 vu au microscope. Noter le grand nombre de polyèdres ressemblant à des cristaux.* (× c. 750)

accidentellement lors de la formation du cristal. La formation des polyèdres doit être un processus analogue à celui de la formation des perles dans les huîtres, le cristal se formant en réponse à la stimulation des virus. Il faut cependant remarquer qu'on trouve souvent des polyèdres ne contenant aucun bâtonnet de virus, même dans les maladies où ces bâtonnets sont présents.

Une étude du Dr. Wyckoff et de l'auteur a montré qu'il est impossible de déceler la présence de virus dans les polyèdres de certaines maladies, par exemple dans celle qui attaque la mite des vêtements (*T. bisselliella*). Cependant ces polyèdres sont très infectieux et tuent les larves qui en ingèrent avec leur nourriture (figure 3). Il se peut, naturellement, qu'il faille une nouvelle technique pour mettre en évidence la présence de ces virus mais il ne semble pas qu'il puisse être question de particules de virus échappant au microscope électronique en raison de leur petite taille.

USAGE POSSIBLE DES MALADIES À VIRUS POUR MAÎTRISER LES INVASIONS D'INSECTES

Nous avons déjà mentionné la grande épidémie des chenilles de la Nonne en Europe centrale. On peut songer à provoquer de telles épidémies artificiellement. Plusieurs essais on été réalisés à l'heure actuelle. Au Canada où une chenille constitue un fléau sérieux pour les forêts de conifères, on a obtenu un virus attaquant cet insecte et mis sur pied un plan destiné à enrayer la propagation de cet animal. En Californie [4] on a déjà fait quelques expériences utilisant un virus à polyèdres contre les chenilles du papillon de la luzerne. On a obtenu d'énormes quantités de polyèdres infectieux soit en élevant de grandes quantités de chenilles et en les infectant, soit en collectant dans les champs un grand nombre de chenilles déjà infectées. On a trouvé que l'application d'une suspension de virus contenant 5 millions de polyèdres par ml au taux de 23 litres par acre (0,40 hectare environ) suffit à assurer l'infection de la population de larves d'un champ et à réduire totalement son importance économique, au moins dans les conditions qui régnaient alors dans le nord de la vallée de San Joaquin. La méthode la plus adaptée pour traiter de grandes étendues consiste à employer l'avion; pour des applications à de petits champs des équipements au sol seraient préférables.

La figure 3 permet de voir le résultat de la dissémination de polyèdres sur un élevage de chenilles de la mite commune des vêtements (*T. bisselliella*). Ce virus est très efficace pour détruire les larves de la mite des vêtements dans de petits espaces clos tels que malles, commodes et armoires, mais son efficacité à une plus large échelle n'a pas été suffisamment prouvée. Beaucoup de travail reste à faire sur les facteurs qui régissent le développement de la maladie sur une grande échelle.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BERGOLD, G. *Z. Naturforsch.*, **2b**, 122, 1947.
[2] *Idem. Ibid.*, **3b**, 25, 1947.
[3] SMITH, KENNETH M. et WYCKOFF, R. W. G. *Nature*, **166**, 861, 1950.
[4] THOMPSON, C. G. et STEINHAUS, E. A. *Hilgardia*, **19**, 411, 1950.

Un souvenir du Capitaine Cook et de l'*Endeavour*

H. ALAN LLOYD

L'auteur rappelle les difficultés qu'éprouvaient les navigateurs et astronomes d'il y a deux siècles en raison du manque d'instruments de précision: il n'y avait alors, semble-t-il, que deux horloges assez précises pour servir aux observations scientifiques effectuées outre-mer. L'une d'elles, construite par John Shelton, marche encore actuellement, sans défaillance, dans un bureau de la Royal Society: c'est son histoire mouvementée que l'on va lire.

On a tendance à oublier, en évaluant l'œuvre des savants d'autrefois, combien ils étaient désavantagés par le caractère rudimentaire de leur matériel et de leurs connaissances. C'est ainsi que l'on conçoit difficilement de nos jours qu'en 1768, quand l'*Endeavour* emportait vers le Pacifique un groupe de savants qui allaient observer le passage de Vénus, l'instrument qui indiquait l'heure avec le plus de précision était une horloge comtoise munie d'un balancier d'environ un mètre de long, battant les secondes. On venait d'inventer le chronomètre, tel que nous le connaissons, et il existait à cette date une seule horloge à ressort assez précise pour déterminer la longitude en mer: c'était le No. 4 de John Harrison, essayée au cours de deux traversées, l'une à la Jamaïque en 1761 et l'autre à la Barbade en 1764. Cook, lors du voyage qu'il fit en 1776 à bord de la *Resolution* se servit d'une réplique exécutée par Larcum Kendall, du No. 4 de Harrison, et il en fit grand éloge. Larcum Kendall construisit également le chronomètre que Bligh utilisa sur le *Bounty*.

Il se trouva donc qu'en 1768 Cook devait encore déterminer sa longitude à l'estime, et quand l'expédition eut débarqué, une horloge comtoise munie d'un balancier à gril était encore le meilleur moyen de conserver l'heure exacte. Le pendule à gril, ou compensateur, était une autre invention de Harrison qui l'avait utilisé dans son N° 1 mis au point en 1735. L'horloge dont Cook se servit venait de l'atelier de John Shelton et avait été prêtée par la Société Royale, organisatrice de l'expédition. Elle marche encore dans le bureau d'un des fonctionnaires de la Société.

L'histoire de cette horloge débute à une séance de la Société Royale, tenue le 2 juillet 1760. On armait alors deux expéditions pour observer le passage de Vénus sur le disque solaire le 5 juin 1761. Le phénomène ne s'était pas produit depuis que, le 4 décembre 1639, Jérémie Horrox l'avait observé pour la première fois. Un grand nombre de gouvernements et d'académies préparaient donc des expéditions pour observer le passage, en vue d'un meilleur calcul de la distance de la Terre au Soleil. La Société décida d'acheter pour 20 livres sterling une horloge munie d'un pendule compensateur pour les observations à faire dans l'île de Sainte-Hélène. Le 14 juillet, autre séance où Nevil Maskelyne, l'Astronome Royal, fut choisi pour conduire l'expédition avec Charles Mason comme adjoint, et où l'on décida «d'ajouter 10 guinées au prix de l'horloge pour en obtenir une plus complète».

A la même époque on commanda chez John Ellicott, horloger de renom, une deuxième horloge. Celle-ci n'est rappelée ici que parce qu'il est indiqué que l'une des deux expéditions préparées simultanément s'en servit, ce qui permet de conclure que l'autre (celle de l'*Endeavour*) utilisa l'horloge de Shelton.

Le 27 décembre 1760 Maskelyne et Waddington reçoivent en emprunt de la Société Royale entre autres articles «une horloge munie d'un balancier à gril». Le même jour Charles Mason, choisi pour conduire une expédition analogue à Bencoolen, et Jérémie Dixon son adjoint accusent réception d'une «horloge construite par M. Ellicott».

Après son retour de Sainte-Hélène Maskelyne dans un rapport en date du 12 janvier 1762 parle des expériences précédemment effectuées pour arriver à déterminer l'accélération de la gravité sur divers points du globe en mesurant la longueur du pendule marquant les secondes, et nous apprend qu'il a fait de semblables observations lors de sa visite à Sainte-Hélène: «La Société, dit-il, me prêta une excellente horloge pourvue d'un balancier à gril et construite par l'habile artiste qu'est M. John Shelton».

«Peu après mon arrivée à Sainte-Hélène j'installai l'horloge dans la vallée, près du Fort Saint-Jacques. Le balancier n'avait pas été retiré du coffre pour le transport, mais avait été immobilisé pour éviter tout dommage. On fixa au fond du coffre une pièce en bois dont la face antérieure avait été creusée pour que la lentille du pendule s'y emboîtât exactement. Puis on assujettit solidement sur la première pièce une deuxième, creusée également à la dimension de la lentille, et on acheva d'immobiliser le balancier au moyen de deux pièces plus petites fixées au coffre à la hauteur du point de suspension.

«Une fois les pièces de bois enlevées et le balancier libéré, l'horloge était en état de marche. Un repère sur la verge du pendule permettait de régler celui-ci à la même hauteur qu'à Greenwich, et le Docteur Bradley m'indiqua le chiffre inscrit sur l'écrou qui servait à élever ou abaisser la lentille».

On voit nettement dans la figure 2 les trous dans le fond du coffre où passaient les brides qui maintenaient la lentille et la partie inférieure du gril. La figure 3 montre les incisions faites sur la verge du pendule avant le départ de Greenwich.

Voici des passages du rapport de Maskelyne adressé à la Société Royale et lu en séance le 20 décembre 1764 et le 20 janvier 1765; il s'agit des observations faites à Sainte-Hélène en 1761: «le 28 octobre je démontai et emballai l'horloge, puis l'envoyai à bord d'un navire en partance pour le Cap et devant en retourner promptement. Je la confiai à M. Jérémie Dixon qui avait observé au Cap le passage de Vénus sur le Soleil». (L'expédition à Bencoolen avait été abandonnée pour des raisons politiques). «Il prit passage à bord du même vaisseau pour installer l'horloge au Cap et observer les différentes proportions de la force de gravitation à ces deux endroits». Mason avait apparemment rejoint Maskelyne à Sainte-Hélène, car celui-ci ajoute: «le même jour M. Mason installa son horloge pour que je m'en serve . . . c'est l'œuvre de M. John Ellicott».

«J'ai poursuivi mes observations encore quelque temps dans la salle d'en haut, comme auparavant. J'y installai dans ce but une petite horloge qu'on pourrait appeler un régulateur, munie d'un balancier marquant les secondes; bien réglée elle marchait régulièrement plusieurs heures. Elle n'avait que l'aiguille des minutes et une trotteuse, et sonnait chaque minute au moment précis où la trotteuse marquait 60; c'était très commode pour compter les secondes. . . . La petite horloge, ainsi que celle, plus grande, que j'avais envoyée au Cap avec M. Dixon, provenaient de l'atelier de M. J. Shelton».

Le 19 novembre 1761, Waddington envoie un rapport de Sainte-Hélène et le même jour ordre est donné «de payer à M. Ellicott 35 livres et 8 shillings pour son régulateur». Avis est donné également «que les observateurs de la Société se sont rendus au Cap». Les 13 et 17 mai et le 17 juin on note que les instruments ont été retournés du Cap et de Sainte-Hélène.

En 1763 nouvel emprunt de l'horloge de Shelton: dans les procès-verbaux de la Société figure une lettre de Maskelyne qui veut en faire usage à la Barbade où l'on se dispose à envoyer le No. 4 de Harrison pour le deuxième essai destiné à justifier son titre à la récompense de 20 000 livres promise en 1714 à «quiconque inventerait un moyen de résoudre le problème de la détermination de la longitude à un demi-degré près».

Le No. 4 de Harrison avait déjà fait un voyage à la Jamaïque en 1761 et l'on avait alors remarqué que, compte tenu de sa marche normale, elle perdait 5 secondes, ce qui correspondait à une erreur de longitude de 1¼′ seulement. Le 14 février 1764, le *Tartar* appareillait, emportant l'horloge de Shelton. Au cours de ce voyage le chronomètre de Harrison ne varia que de 38,4 s en sept semaines, ce qui correspond à 15,3 km à l'équateur.

Le 17 octobre 1765 Mason et Dixon écrivent à la Société pour lui proposer de mesurer un degré de longitude et un degré de latitude dans le voisinage de la Pennsylvanie. La Société donne son agrément, et le 8 novembre 1765 Maskelyne leur écrit: «J'apprends que vous n'avez pas d'horloge. Je demanderai donc à la Société de vous prêter celle que j'ai utilisée à Sainte-Hélène et à la Barbade. . . . Veillez à ce qu'elle soit solidement installée et que son balancier soit réglé toujours à la même hauteur et il n'y aura presque pas de variation dans sa marche. . . .

«Si vous recevez l'horloge, ajustez le pendule avec le No. 3 à la hauteur du repère supérieur; cela convenait pour l'heure sidérale à Sainte-Hélène. Observez la marche de l'horloge pendant quelques jours. . . .»

Le 14 novembre 1765 Mason et Dixon reçurent avis de l'embarquement de l'horloge et des autres articles sur l'*Ellis*, commandant S. R. Egdon, qui releva en décembre de la même année.

Il semble que le navire ait fait naufrage, car il est question «du naufrage présumé de l'*Ellis* où se trouvaient les instruments prêtés à MM. Mason et Dixon» dans les procès-verbaux du mois d'août

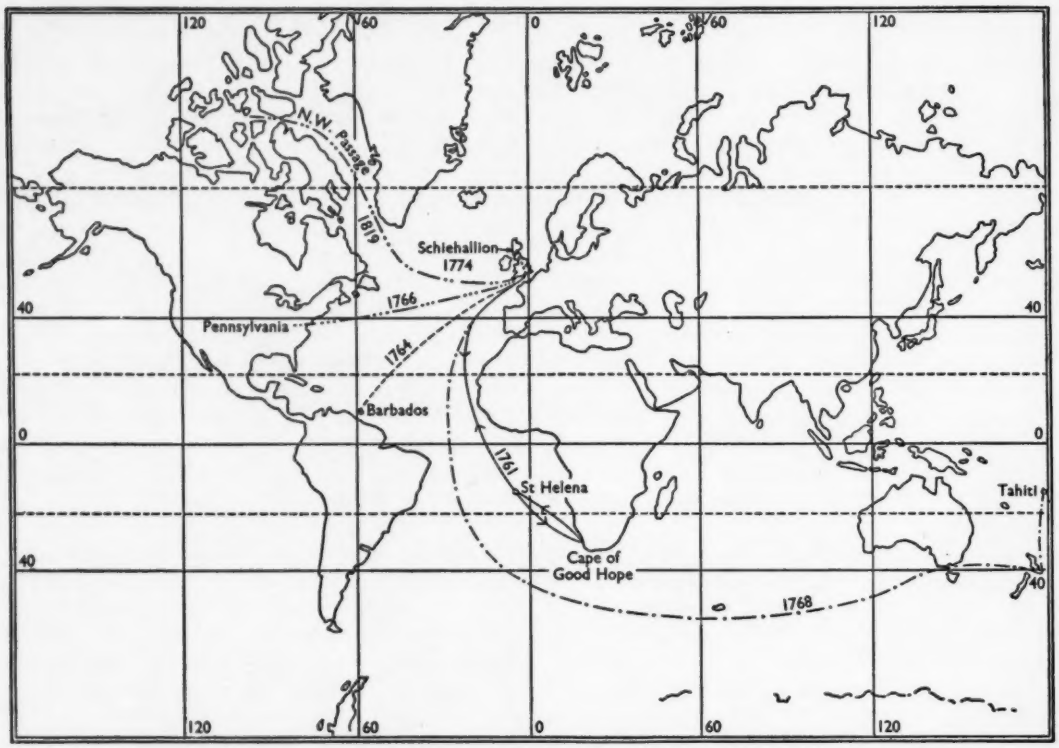


FIGURE 1 – *Tracés des voyages de l'horloge de Shelton de* 1761 *à* 1819. *On ne s'en servait qu'à terre.*

1766. Le 15 janvier 1767 le Conseil fit mander à MM. Mason et Dixon qu'ils aient à renvoyer sans retard l'horloge endommagée.

Le dommage à l'horloge semble s'être limité à un ressort de suspension cassé, et, l'ayant réparée, Mason et Dixon continuèrent à s'en servir. Voici des extraits du Journal de Mason: «1766, 11 décembre. Installation du secteur chez M. Harland et aussi de l'horloge reçue de la Société Royale de Londres. . . . 1766, 15 décembre. Réglage du pendule de l'horloge de la Société au repère supérieur avec le No. 3 à hauteur de la marque, selon les indications de M. Maskelyne». Mason et Dixon achevèrent leurs travaux le 25 février 1767 et l'horloge fut démontée et emballée le 28 février.

Entre-temps la Société craignant que le naufrage n'ait gravement endommagé l'horloge, demande le 1er janvier 1767 qu'on la rapporte pour qu'elle puisse être réparée en vue de l'observation du passage de Vénus en 1769. Mason reçoit la lettre le 24 mai. Il fait porter l'horloge par quatre hommes à Wilmington et de là en bateau jusqu'à Philadelphie. Le 19 novembre 1767, Maskelyne annonce que l'horloge est arrivée à Greenwich et marche très bien.

Il est consigné dans le procès-verbal de la Société en date du 5 mai 1768 que «le Capitaine Campbell déclare que le Capitaine[1] Cook (qui a été convoqué) a été choisi pour commander le navire en partance pour effectuer des observations dans les mers du Sud. On fait entrer le Capitaine Cook, qui accepte la mission». Parmi les appareils choisis figurent «une horloge astronomique, et un réveil, qui se trouvent actuellement à l'Observatoire Royal. . . .»

Concurremment, on organisait une expédition à destination de la Baie d'Hudson. Le procès-verbal de la Société en date du 10 mars indique que «l'horloge d'Ellicott accompagnera les observateurs à la Baie d'Hudson».

Le 23 juin 1768, Cook et Charles Green reçurent mission de se rendre à King George's Island (Tahiti), île récemment découverte, pour

[1] Bien qu'il eût déjà commandé plusieurs avisos, Cook est appelé ici «Capitaine» par courtoisie: en fait il fut promu lieutenant en prenant le commandement de l'*Endeavour* et ne reçut le brevet de capitaine qu'en 1775.

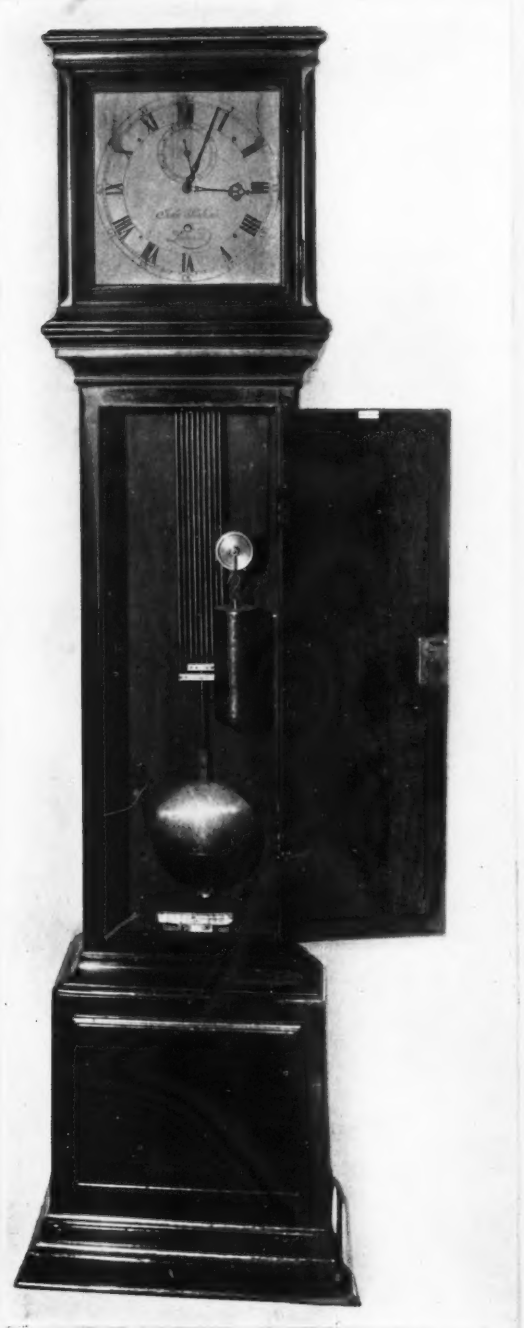


FIGURE 2 – *Horloge construite par John Shelton en 1760. Hauteur totale du coffre: 1,71 m. Les trous dans la planche du fond laissaient passer les brides qui en voyage maintenaient en place le pendule compensateur. Remarquer l'écrou de réglage au-dessous de la lentille du pendule.*

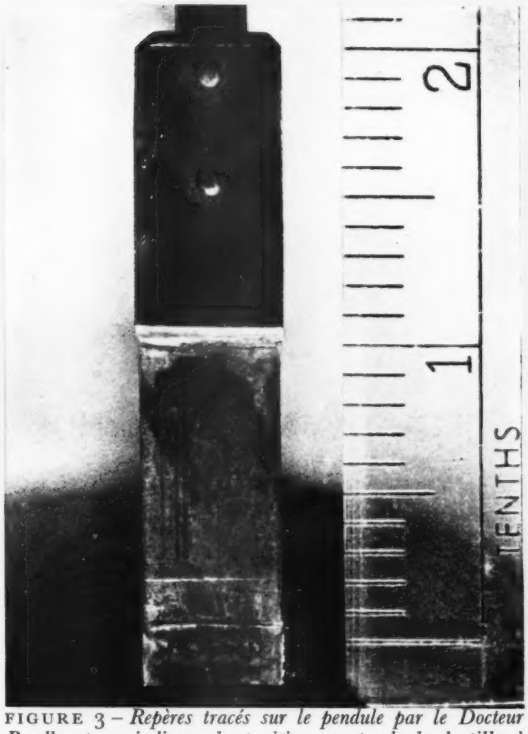


FIGURE 3 – *Repères tracés sur le pendule par le Docteur Bradley pour indiquer la position exacte de la lentille à Greenwich. L'échelle à droite est graduée en pouces.*

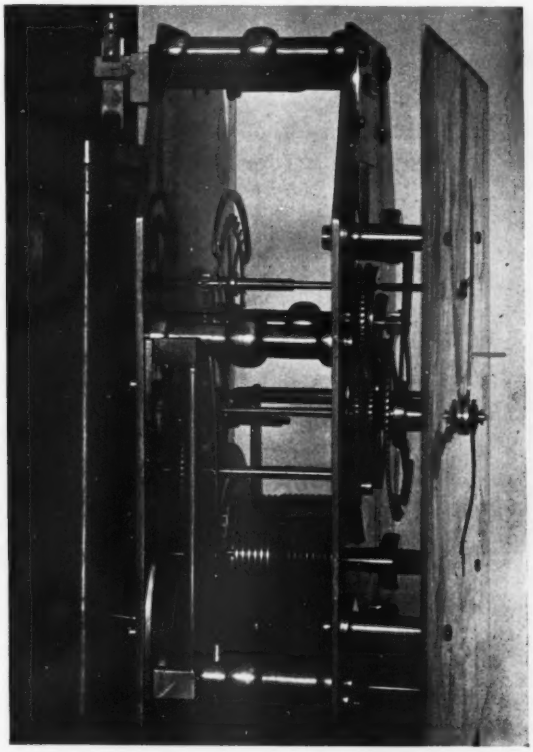


FIGURE 4 (*à droite*) – *Profil du mécanisme de l'horloge de Shelton.*

observer le passage de Vénus. «Commencez vos observations sans retard et n'oubliez pas de placer la lentille du balancier exactement à la hauteur où elle se trouvait à l'Observatoire de Greenwich avant de partir, au moyen des repères pratiqués à cet effet sur le pendule, afin de constater la différence de gravité entre Greenwich et le point d'observation. . . .». Le 21 juillet 1768 Cook et Green signèrent un reçu pour «une horloge stronomique, un réveil, et un régulateur».

Le compte rendu de l'expédition se trouve dans les *Philosophical Transactions* de 1771. «Fort Venus, Royal Bay, King George's Island, 1769, 15 avril. L'horloge astronomique construite par Shelton et munie d'un pendule à gril fut installée au milieu d'une extrémité d'une grande tente, dans un cadre en bois fabriqué à Greenwich à cet effet, et solidement fixée aussi bas que possible dans le sol que le permettait la porte du coffre de l'horloge. . . . Le pendule fut ajusté à la même longueur qu'à Greenwich. . . . L'horloge perd 20,8 s par 24 heures sur l'heure moyenne. D'après les observations du premier et du dernier jour, l'horloge a perdu 19 m 49,9 s sur l'heure moyenne en 57 jours, autrement dit 20,88 s ou 20,9 s par jour en moyenne». Note de Maskelyne: «La même horloge, installée à l'Observatoire de Greenwich avant l'expédition avec un pendule de même longueur a perdu 1 m 45,8 s sur le temps moyen entre le 19 avril et le 18 juillet 1768: donc la force de la gravitation à Greenwich est à cette même force à King George's Island comme 1 000 000 est à 997 075».

Le 27 janvier 1774 le Conseil de la Société Royale fit choix du Mont Schiehallion, en Ecosse, pour les expériences destinées à mesurer la déviation du fil à plomb occasionnée par l'attraction d'une montagne, afin d'en déduire la densité moyenne de la Terre, et le 5 mai de la même année confia cette mission à Maskelyne. Celui-ci emporta «l'horloge astronomique de Shelton qui avait servi aux observations sur le passage de Vénus en 1761 et 1769».

Au cours du dernier de ses nombreux voyages, l'horloge visita les régions arctiques. Parry, dans son *Journal of a Voyage for the discovery of a North West Passage, Performed in the years* 1819–20 *in H.M.S. Hecla & Griper, under Lieutenant Wm. Ed. Parry, R.N., F.R.S.*, note à la page 164 de l'appendice que «les deux horloges dont on s'est servi pour ces opérations sont celles qui ont accompagné le Capitaine Cook dans son périple autour du monde».

Que cette horloge, après tant de tribulations, marque encore l'heure avec précision, cela proclame bien haut la compétence de Shelton. Celui-ci, selon les renseignements obtenus par M. Robinson, ancien bibliothécaire de la Société Royale, naquit à Clerkenwell à Londres, en 1702, et fit un apprentissage de sept ans à partir de 1712 chez Henry Stanbury, à la suite de quoi il fut admis à faire partie de la Corporation des Horlogers; il en reçut les insignes en 1766. Il fut longtemps le collaborateur de George Graham. D'autres horloges construites par lui se trouvent aux observatoires de Greenwich et d'Armagh, et au Musée de l'Histoire de la Science à Oxford. Il ne semble pas toutefois que son assiduité au travail et son habileté lui aient procuré l'aisance, car le Président de la Société Royale soumit en 1777 à la Commission des Longitudes une pétition de John Shelton où celui-ci se dit être, lui et sa famille, «dans un dénûment extrême, et demande assistance».

L'horloge est ici reproduite avec l'autorisation de la Société Royale. Les figures 3 et 4 ont été aimablement communiquées par M. Kaye, Bibliothécaire de la Société.

BIBLIOGRAPHIE

Philosophical Transactions, passim.
Minutes of the Royal Society, passim. (*Avec autorisation.*)
COPE, T. D. *Proc. Amer. Phil. Soc.*, **94**, 260, 1950.
GOULD, R. T. «The Marine Chronometer». J. D. Potter, Londres, 1923.

Les cristaux de neige naturels et artificiels

B. J. MASON

Ce n'est que depuis peu que le processus de formation des cristaux de neige a fait l'objet d'une étude scientifique. L'auteur, après avoir décrit la formation des cristaux dans l'atmosphère, fait l'exposé d'une méthode de production artificielle de cristaux et de répliques de ceux-ci en matière plastique. Théorie originale de la croissance des cristaux.

Depuis bien des années déjà la diversité des formes rencontrées au cours du collectionnement, de l'examen et de la classification des cristaux de neige avait fait de cette étude un sujet passionnant, mais très récemment encore on n'était guère plus renseigné sur les causes de cette diversité ni sur le rapport qui existe entre la forme extérieure des cristaux et les conditions de leur environnement. Au début on essaya de trouver des rapports entre la fréquence des diverses formes cristallines et la température à l'endroit de leur collectionnement, mais ces recherches ne laissèrent pas de résultats concluants, attendu que seules les conditions en vigueur au moment de la croissance des cristaux ont de l'importance. On l'a appris en récoltant des cristaux de neige provenant des nuages les plus divers et soumis à des conditions totalement différentes quant à la température, la sursaturation vis-à-vis de la glace, et la concentration de vapeur.

L'étude de la croissance des cristaux de glace dans des conditions minutieusement réglées constituerait bien une recherche complémentaire, mais il est extrêmement difficile de reproduire les conditions atmosphériques dans un laboratoire, et surtout de créer une hauteur de chute suffisante pour que les cristaux atteignent la taille et la complexité des plus grands cristaux naturels. Par contre, il est facile de produire les cristaux les plus simples, ne fût-ce qu'en miniature, ainsi qu'on le verra plus loin.

FORMATION DES CRISTAUX DE NEIGE DANS L'ATMOSPHÈRE

Les trois types principaux de glace des nuages naturels sont les cristaux de glace isolés (ou groupes de cristaux ayant un noyau commun), les flocons de neige et les grêlons. Tout glaçon se forme autour d'un noyau provenant de la congélation soit d'une gouttelette du nuage, soit de la mince pellicule déposée sur une particule solide insoluble. Grâce à la diffusion de la vapeur d'eau à sa surface, le glaçon se trouvant dans une atmosphère sursaturée vis-à-vis de la glace continue à croître après la formation du noyau. Les propriétés et le comportement de ces noyaux ont fait l'objet de recherches approfondies [1]. Les cristaux isolés ont des formes géométriques simples (plaques ou prismes hexagonaux), mais si les conditions sont favorables ils croissent rapidement et leurs arborisations donnent des étoiles très ramifiées; les flocons de neige résultent de l'union de plusieurs de ces étoiles.

Il existe un rapport étroit entre la forme extérieure des cristaux et les caractéristiques du nuage qui les engendre. Le tableau 1, basé principalement sur les observations de Weickmann [2] donne les formes cristallines dominantes des divers types de nuages. La structure cristalline dominante aux températures au-dessous de $-25°$ est le prisme hexagonal (figures 13–16) qui est le propre des nuages des altitudes grandes et moyennes. Les glaçons provenant de nuages sursaturés vis-à-vis de la glace présentent des cavités (figure 13) que n'ont pas les glaçons prismatiques des cirrostratus peu sursaturés. D'autre part, à des températures plus élevées les prismes font place à des plaques hexagonales minces (figures 7 et 18). Les plaques et les prismes, en tombant dans le nuage, peuvent entraîner des gouttelettes surfondues qui gèlent sur-le-champ en donnant ainsi un aspect givré à la surface des cristaux (figures 9, 10, 15, 16). Dans les nuages denses la concentration des gouttelettes est si forte et les collisions si fréquentes que les cristaux forment bientôt des agrégats irréguliers de grêle molle (figure 17); on les rencontre surtout dans les nuages de convection et si les courants ascendants les y maintiennent assez longtemps ils atteindront une très grande taille. Lorsque le diamètre d'un glaçon en forme de plaque dépasse une certaine valeur ($\sim 0{,}2$ mm) il se peut qu'il roche aux coins dans certains cas, produisant ainsi un cristal étoilé (figures 7–9). Si des arborisations secondaires se

TABLEAU I

Classification des cristaux de glace d'après la forme, le nuage d'origine et les conditions ambiantes. (Basé sur les observations de Weickmann [2].)

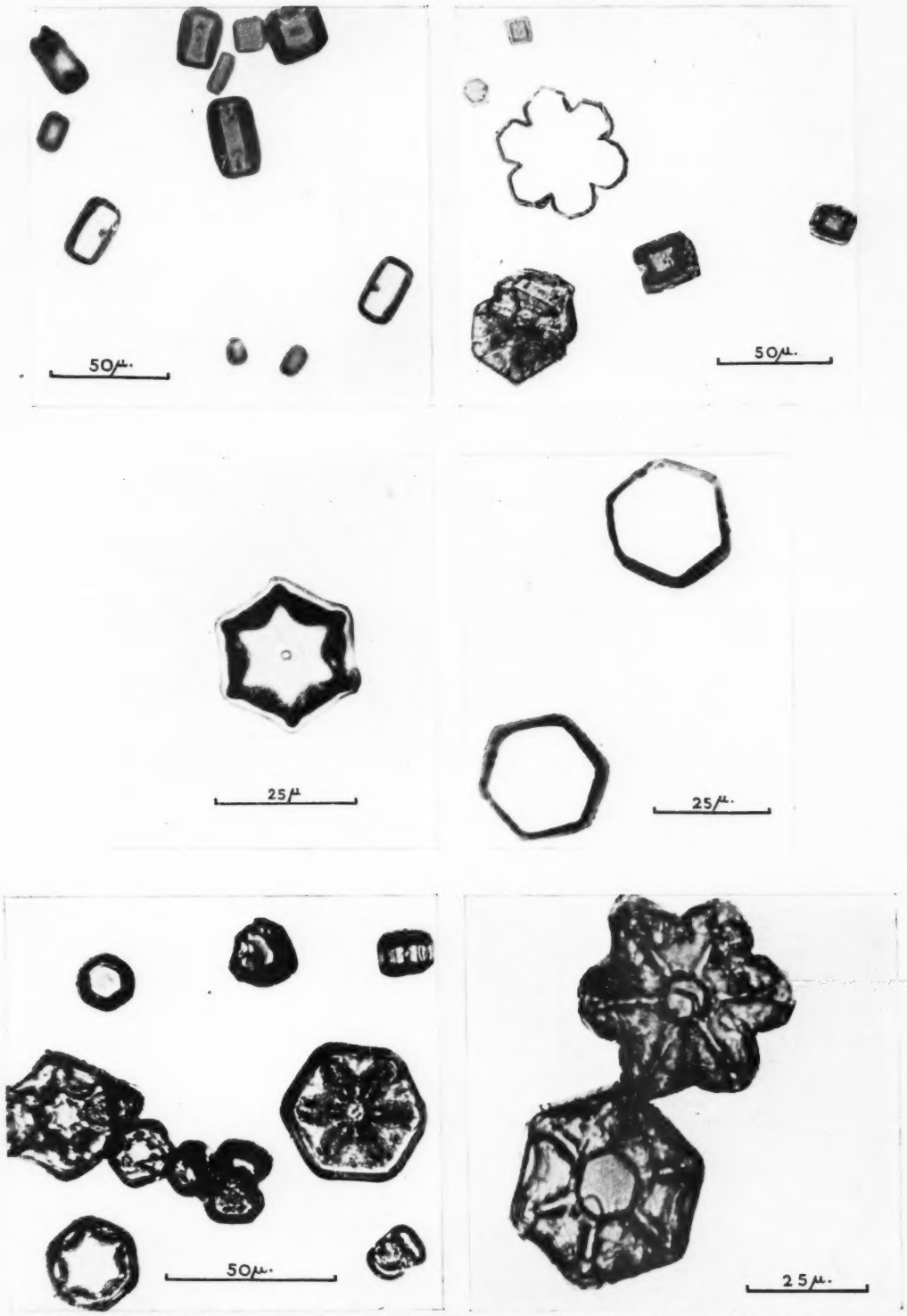
Forme cristalline	*Type de nuage*	*Température (° C)*	*Humidité*[1] *(pourcentage par rapport à la glace)*	*Tension de vapeur*[1] *(mb)*
Prismes creux (surtout des agrégats)	Cirrocumulus Cirrus castellatus Cirrus uncinus	— 30 à — 50	135–165	0,50–0,06
Prismes pleins	Cirrostratus	— 25 à — 50	75–100 (eau) 95–165 (glace)	0,60–0,06
	Altostratus Altocumulus	— 25 à — 50	125–165	0,80–0,06
Plaques épaisses	Altocumulus Altostratus	— 15 à — 25	115–125	1,9–0,80
Plaques minces	Nimbostratus Stratus Stratocumulus	0 à — 15	100–115	6,0–1,9
Etoiles Aiguilles (Formes dendritiques)	Nimbostratus Stratocumulus	0 à — 15	100–115	6,0–1,9

[1] Basée sur l'hypothèse que tous les nuages sont saturés d'eau, sauf les cirrostratus.

forment entre les branches on obtient des cristaux de toute beauté (figures 8–11). Il arrive que les interstices se comblent en laissant de petites enclaves vides; le cristal prend alors l'apparence d'une grande plaque au centre de laquelle on distingue souvent l'hexagone primitif (figure 9).

Le flocon de neige résulte de l'assemblage de cristaux faiblement emboîtés (figure 12). On arrive souvent à distinguer et à séparer les cristaux primitifs, ce qui indique que le flocon provient de la collision et de la soudure ultérieure de cristaux isolés animés de vitesses finales différentes; la formation de flocons est grandement facilitée si les surfaces des cristaux sont humides. On doit s'attendre à rencontrer de grands flocons dans les «nuages chauds» à haute teneur en vapeur (températures supérieures à — 15°): les cristaux dendritiques qui s'y forment tombent dans des régions encore plus chaudes où la soudure s'opère. Par contre, dans les «nuages froids» où la concentration de l'eau est faible, ce sont les cristaux isolés qui prédominent.

Les figures 7–12 et 14–18 représentent des cristaux de neige caractéristiques recueillis au niveau du sol en décembre 1950. En fait, ce sont des photomicrographies des répliques — faites en matière plastique — des vrais cristaux; la technique, due à Schaefer [3] est des plus ingénieuses. On maintient à — 5° environ une solution de 1% de polyvinyle Formvar (une résine d'acétal) dans le dichlorure d'éthylène. Dans cette solution on trempe pendant 30 secondes environ une lamelle propre que l'on expose ensuite horizontalement aux cristaux qui tombent. Un cristal capturé s'enfonce dans la solution et si l'on maintient la lamelle au-dessous de zéro pendant quelques minutes le solvant s'évapore et le cristal reste emprisonné dans une membrane plastique mince mais résistante. Après évaporation du solvant on peut exposer la lamelle à la température ordinaire: le cristal fond et l'eau s'évapore en diffusant par la membrane plastique. La réplique ainsi obtenue possède tous les détails microscopiques de la surface du cristal original (voir surtout les figures 7–11). Il est également facile de recueillir les cristaux sur un tissu noir: en touchant légèrement les spécimens choisis avec une lamelle recouverte de matière plastique on obtient des répliques qu'on peut conserver indéfiniment et photographier à son aise. Les figures 7–12 et 14–18 furent obtenues en photographiant les répliques à l'éclairage indirect à travers un microscope à faible puissance.



FIGURES 1–6 – *Photomicrographies d'une variété de formes cristallines de la glace produites lorsqu'un nuage d'eau en surfusion est ensemencé avec de la neige carbonique.*

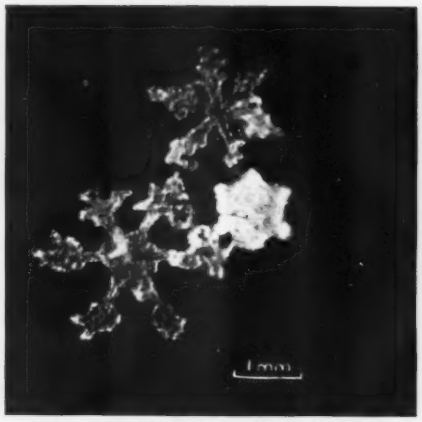


FIGURE 7 – *Cristaux au début de la croissance dendritique et une grande plaque isolée recouverte de givre.*

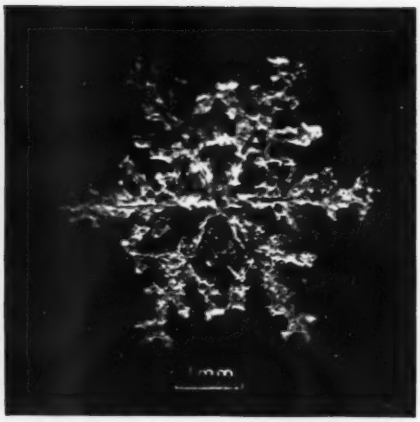


FIGURE 8 – *Cristal à un stade avancé de croissance dendritique.*

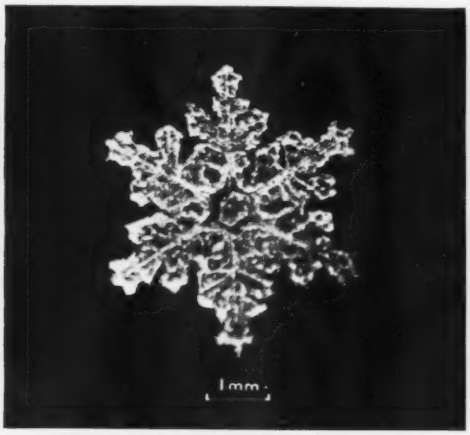


FIGURE 9 – *Cristal étoilé avec plaque hexagonale apparente au centre.*

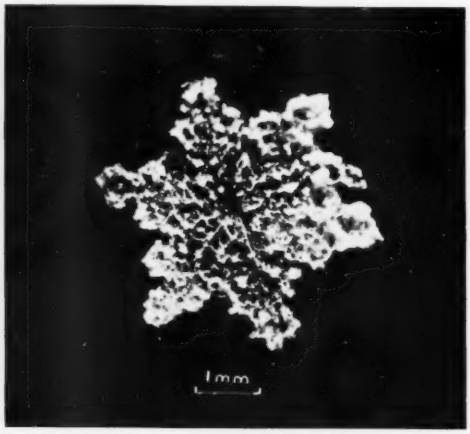


FIGURE 10 – *Cristal étoilé recouvert de gouttelettes congelées.*

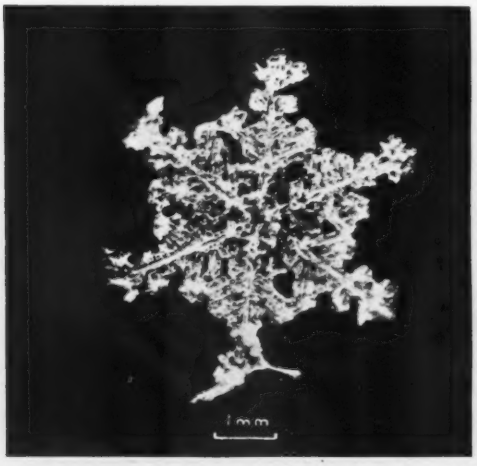


FIGURE 11 – *L'espace entre les branches du cristal étoilé a été comblé à l'exception des petites cavités enrobées.*

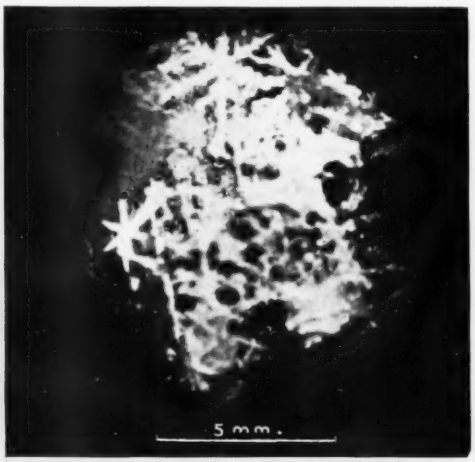


FIGURE 12 – *Flocon de neige composé principalement de cristaux étoilés emboîtés.*

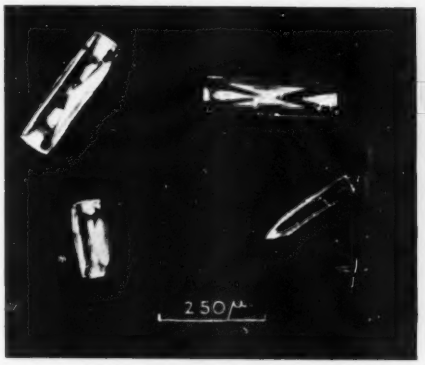


FIGURE 13 – *Cristaux prismatiques à cavités. (D'après Weickmann [2]).*

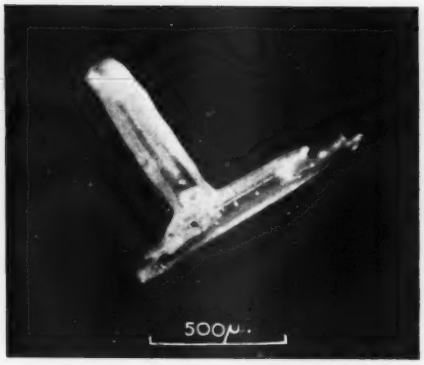
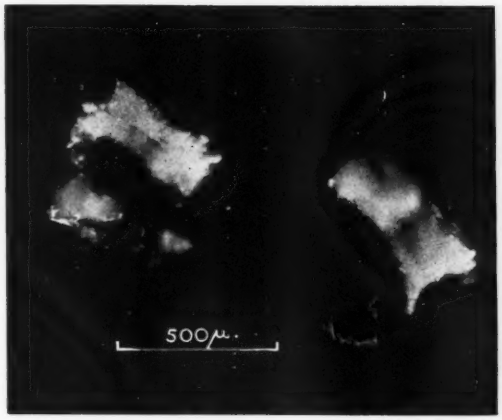
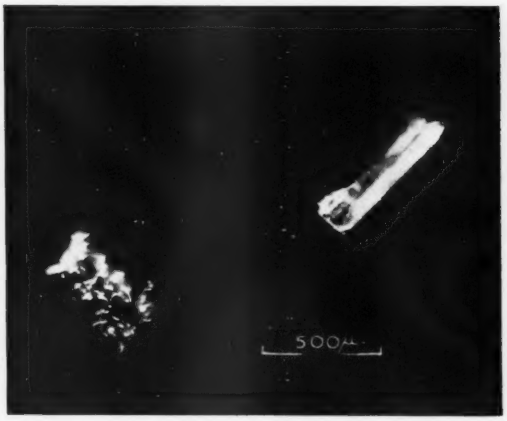


FIGURE 14 – *Grands cristaux prismatiques en colonnes.*





FIGURES 15 et 16 – *Cristaux prismatiques recouverts de gouttelettes congelées (givre).*

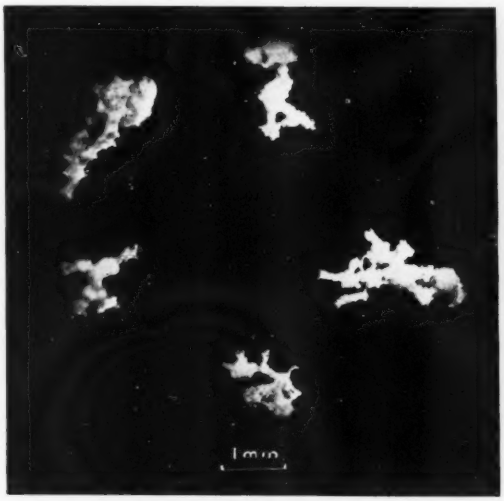


FIGURE 17 – *Granules de grêle molle.*

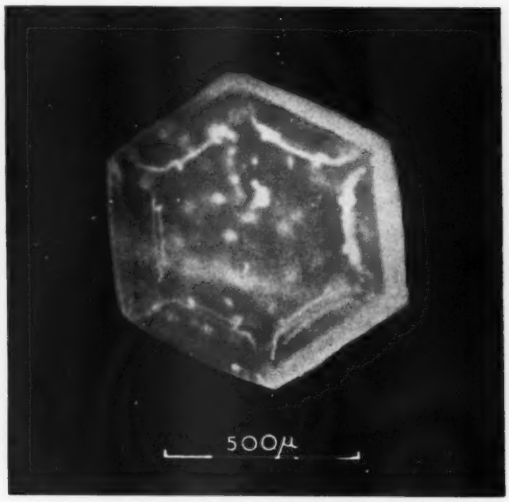


FIGURE 18 – *Plaque hexagonale isolée.*

PRODUCTION DE CRISTAUX DE GLACE AU LABORATOIRE

L'auteur emploie une chambre en cuivre à double paroi isolée thermiquement, d'une capacité interne de quelque 20 litres. On remplit l'espace annulaire jusqu'à mi-hauteur avec un mélange réfrigérant composé d'éther de pétrole et de neige carbonique pouvant porter la température du fond de la chambre jusqu'à $-45°$. En fait, la température de $-20°$ convient à la majorité des expériences, tandis que la forte inversion de température qui règne au haut de la chambre si l'on n'emploie pas de couvercle rend l'air très stable à l'intérieur. En soufflant dans la chambre ou en y évaporant l'eau d'un petit récipient on crée un nuage surfondu composé de gouttelettes d'environ 10 μ de diamètre, à raison de quelques centaines par cm^3. Les parois sont garnies de velours noir formant fond et le nuage est éclairé par un puissant faisceau de lumière parallèle.

A $-20°$ les gouttelettes du nuage restent en surfusion pendant plusieurs minutes et l'on ne voit scintiller dans le faisceau qu'un rare glaçon de temps à autre, mais si une partie de la chambre tombe au-dessous de $-40°$ environ, une multitude de cristaux apparaissent et le brouillard tout entier se cristallise en quelques secondes.

Parce qu'un grain de mercure solide (point de fusion $-38{,}9°$) laisse dans son sillage une traînée de cristaux de glace qui disparaissent au moment précis où il fond, Schaefer [4] estime que la transition est très rapide et il en déduit que c'est la température critique à laquelle les cristaux de glace naissent spontanément de la vapeur. Il paraît difficile, néanmoins, d'identifier ce cas statistique à une température de brusque transition. En fait, l'auteur [8] a constaté que très peu de cristaux apparaissent à $-39°$: leur nombre s'accroît rapidement avec le refroidissement et à $-41°$ il devient considérable. Il semblerait que la sursaturation momentanée provoquée par un refroidissement rapide est suffisante pour amener la condensation de gouttelettes qui s'évaporent rapidement à moins qu'elles ne gèlent spontanément en donnant des cristaux. Comme ceux-ci se trouvent dans une atmosphère sursaturée ils survivent et continuent à croître au point qu'ils deviennent visibles. A l'appui de cette idée notons qu'on peut refroidir des gouttelettes d'eau (~ 10 μ) en suspension dans une atmosphère débarrassée de tout noyau étranger jusqu'à $-40{,}5° \pm 1{,}5°$ avant que la cristallisation s'amorce [5].

On peut démontrer de façon très frappante la transition entre un nuage d'eau surfondue et un nuage de glace. On fait tomber dans la chambre un minuscule fragment de la surface d'un bloc de neige carbonique (température d'environ $-65°$). La trajectoire du grain dessine d'abord une fine ligne blanche qui s'élargit rapidement; après quelques secondes elle devient une belle traînée de condensation que l'on peut comparer à celle d'un avion. L'apparence du bord inférieur de la traînée donne à penser qu'en refroidissant le haut d'une mince couche d'air le granule de neige carbonique l'a rendue instable et l'a fragmentée en petites poches d'air froid qui ont transporté de minuscules cristaux dans leur descente.

A ce moment on voit scintiller au voisinage de la traînée d'innombrables cristaux que les courants locaux de convection et des remous dispersent en quelques secondes dans le nuage. Comme la tension d'équilibre de la vapeur est plus grande au contact de l'eau que de la glace à des températures inférieures à zéro, le mélange de gouttelettes et de cristaux est instable au point de vue colloïdal: les gouttelettes s'évaporent, la vapeur se sublime sur les cristaux; ces derniers croissent rapidement et tombent au fond de la chambre. L'expérience ci-dessus démontre très clairement les processus physiques qui sont à l'origine des précipitations produites par la majorité des nuages. Elle démontre aussi ce qui se passe lorsqu'on jette de la neige carbonique sur des nuages afin de provoquer des précipitations artificielles: quand on introduit un granule de neige carbonique dans un nuage surfondu à $-20°$ on obtient quelque 10^7 cristaux. Les figures de 1 à 6 sont des photomicrographies des répliques de certains cristaux typiques qui ont été examinés à la lumière transmise: la plupart, de petites plaques et des prismes hexagonaux courts, sont des miniatures des cristaux atmosphériques correspondants, et bien que leurs dimensions ne dépassent guère quelques microns, les répliques reproduisent fidèlement les détails de leurs surfaces et de leurs cavités internes.

THÉORIE DE LA CROISSANCE DES CRISTAUX DE NEIGE

L'auteur [6, 7] a récemment tenté d'expliquer la croissance des diverses formes cristallines en fonction de leur structure moléculaire, de la structure de leur surface, de leur mode de chute et des conditions météorologiques présentes dans le nuage d'origine.

La croissance d'un cristal de neige dépend de la vitesse d'arrivée, par diffusion, de la vapeur, et de la vitesse à laquelle les molécules peuvent s'intégrer dans la structure de la surface; cette dernière

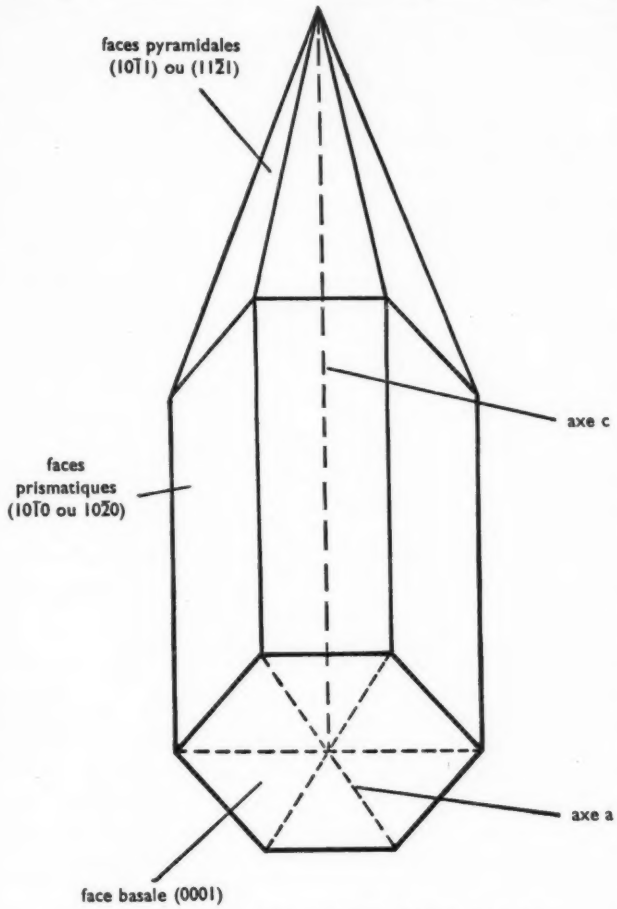


FIGURE 19 – *Les faces cristallographiques de la glace.*

elle-même dépend de la vitesse de dispersion, surtout par conduction dans l'air, de la chaleur latente de cristallisation. Le calcul de la vitesse de cristallisation d'une plaque qui tombe est un problème difficile. En première approximation, on peut considérer les surfaces comme équipotentielles et négliger le mouvement de chute des cristaux; la vitesse d'accroissement de la masse m est alors donnée par l'équation:

$$\left(\frac{RT}{DMP}+\frac{L^2\mathcal{J}M}{KRT^2}\right)\frac{dm}{dt}=8r\sigma \quad \ldots\ldots (1)$$

M étant le poids moléculaire de la glace, D le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air, K la conductivité thermique de l'air, P la tension de la vapeur, σ la sursaturation, T la température, R la constante des gaz, L la chaleur latente de cristallisation, $\mathcal{J}$ l'équivalent mécanique de la chaleur et r le rayon du cristal. La vitesse d'accroissement de la masse d'un cristal est donc $2/\pi$ fois moindre que celle d'une sphère d'un rayon égal. Comme les lignes de diffusion du flux sont concentrées aux bords du disque, son épaisseur x ne croîtra que très lentement; si l'on suppose qu'elle reste constante, la vitesse d'accroissement du rayon sera donnée par l'équation:

$$\left(\rho\frac{RT}{DMP}+\frac{L^2\mathcal{J}M}{KRT^2}\rho\right)\frac{dr}{dt}=4\sigma/\pi x \quad \ldots\ldots (2)$$

où ρ est la densité du cristal. Si $T = 260°$ K, la vapeur saturée et $x = 10\ \mu$, $dr/dt \sim 7\cdot10^{-5}$ cm sec^{-1}, de sorte que le rayon du cristal atteindra 100 μ en 150 sec. La vitesse d'accroissement sera un peu plus grande que ne l'indique l'équation 2 parce que le cristal tombe.

La structure moléculaire de la glace, révélée par les rayons X et la diffraction des neutrons, indique que la structure cristalline moyenne appartient soit au système dihexagonal-bipyramidal (D^4_{6h}) soit au système ditrigonal-bipyramidal (D^4_{3h}) et les formes dominantes seront donc les prismes hexagonaux, les bipyramides hexagonales et les prismes hexagonaux terminés en pyramides (voir figure 19). D'autre part, la forme extérieure d'un cristal dépend de la vitesse relative de croissance des diverses faces; en général les faces pyramidales croissent plus vite que les faces basales et prismatiques à cause de leur densité atomique moindre (d'où l'indice élevé) et elles formeront donc des excroissances. La structure dominante de la glace sera donc le prisme hexagonal borné par des faces à croissance lente (0001), (10$\bar{1}$0) et (11$\bar{2}$0); c'est bien là, en effet, la forme la plus courante des glaçons atmosphériques. Il arrive parfois que les faces pyramidales persistent quelque temps lorsque le cristal croît lentement; en fait, on attribue la formation de certains halos rares des cirrostratus à la réfraction de la lumière par des cristaux pyramidaux.

Les cristaux prismatiques qui prédominent au-dessous de $-25°$ proviennent de la croissance préférentielle le long de l'axe principal (c), qui est perpendiculaire à la base (0001). On pense que la croissance inégale des diverses faces tient en premier lieu à ce que la diffusion des molécules le long des surfaces vers les positions de croissance

respectives du cristal se produit à des vitesses différentes qui sont subordonnées à l'énergie d'activation nécessaire pour qu'une molécule surmonte les pointes de potentiel du champ de force de la surface. On n'a pas encore calculé exactement l'intensité des champs qui règnent aux diverses faces d'un cristal de glace, mais on sait par une voie indirecte que la face de base a le plus grand coefficient de diffusion superficielle. Il en résulte que si le flux des molécules est le même vers les deux faces, la base croîtra plus vite que les côtés et le cristal prendra la forme d'une colonne prismatique. D'autre part, on observe la formation de cristaux plats lorsque la croissance perpendiculaire à la base est éclipsée par un développement beaucoup plus rapide le long de l'axe secondaire (*a*). Weickmann [2] pense qu'aux températures plus élevées les molécules ne forment pas de couche nouvelle lorsqu'elles frappent la base, mais plutôt qu'elles diffusent à la face et ne s'intègrent dans la structure du cristal qu'aux arêtes. La migration de molécules d'une face à l'autre d'un cristal est aujourd'hui un fait acquis et l'on peut prouver que la propagation des arêtes résultant de la diffusion des faces de base est à la propagation due au dépôt direct de la vapeur comme $2\lambda : x$, où λ est la distance moyenne qu'une molécule franchit sur la surface avant de s'évaporer et x est l'épaisseur de la plaque. La diffusion superficielle est le facteur prédominant si $x < 50\,\mu$, et comme l'épaisseur des plaques de glace minces est d'environ $10\,\mu$ au-dessous de $-20°$, il se peut que cette migration moléculaire des bases aux arêtes joue un rôle important dans leur développement; par contre, la formation de glace «vitreuse» au-dessous de $-70°$ indique que ce rôle diminue aux basses températures. Dès que la formation de plaques est déclenchée, la concentration des lignes de flux de diffusion vers les arêtes contribue à son développement.

Les cristaux dendritiques étoilés naissent généralement autour de petites plaques hexagonales dont les sommets sont les points de départ des branches de l'étoile; un tel développement marque le début de ce qu'on nomme la croissance dendritique, par opposition au développement ordonné des faces du cristal ou croissance polyédrique, qui ne se présente que si le champ de diffusion n'est pas trop éloigné de l'état d'équilibre. D'autre part, lorsqu'un cristal tombe, il trouble le champ qui tendra à retrouver sa configuration d'équilibre à une allure qui est subordonnée au coefficient de diffusion, et si la vitesse de chute du cristal est appréciable les potentiels variés ainsi créés ralentiront le rythme d'arrivée de la vapeur à la surface. Si la matière est retirée du champ plus vite que la diffusion ne peut la remplacer, la concentration au voisinage immédiat du cristal tombera au-dessous de la valeur d'équilibre et seuls les coins croîtront puisqu'ils s'avancent dans une zone où la concentration est forte: la croissance polyédrique est donc interrompue et la croissance dendritique commence. Le champ de diffusion se réorganisera et convergera fortement vers les extrémités croissantes où d'ailleurs la chaleur latente de cristallisation se dissipera de préférence. Le critère marquant le début de la croissance dendritique exprimera donc que la tendance du champ à être dérangé par la chute du cristal l'emporte sur sa tendance à retrouver l'équilibre. L'auteur [7] prouve que ce critère est $vr/D \gg 1$, v étant la vitesse du cristal par rapport à l'air, r le rayon du cristal et D le coefficient de diffusion. La vitesse finale de petites plaques hexagonales dans l'air tranquille est d'environ $30\,\mathrm{cm\,sec^{-1}}$ et $D \sim 0{,}3\,\mathrm{cm^2\,sec^{-1}}$; la croissance dendritique ne commence donc que lorsque r est beaucoup plus grand que 0,1 mm, ce qui correspond bien aux observations. Les cristaux ne peuvent former de grandes structures arborisées que s'ils séjournent très longtemps dans un nuage ayant une forte concentration de vapeur; de plus, comme leur vitesse de chute est assez élevée, il faut en outre que le nuage ait une profondeur considérable. Les cristaux de neige sont très sensibles à leur environnement et ils semblent donner un enregistrement fidèle — mais compliqué — des variations dans les conditions du nuage d'origine.

BIBLIOGRAPHIE

[1] MASON, B. J. *Quart. J. R. met. Soc.*, **76**, 59, 1950.

[2] WEICKMANN, H. *Die Eisphase in der Atmosphäre, Rep. and Trans. No.* 716 (Volkenrode), Ministry of Supply, 1947.

[3] SCHAEFER, V. J. *Science*, **104**, 457, 1946.

[4] *Idem. Bull. Amer. met. Soc.*, **29**, 175, 1948.

[5] MASON, B. J., et LUDLAM, F. H. «*The Microphysics of Clouds*», *Rep. Phys. Soc. Progr. Phys.*, **14**, 147, 1951.

[6] MASON, B. J. *Centenary Proc. R. met. Soc.*, 51, 1950.

[7] *Idem.* (Non publié.)

[8] *Idem. Quart. J. R. met. Soc.*, **77**, 1951 (sous presse).

L'analyse chromatographique sur papier et les composés inorganiques

F. H. POLLARD et J. F. W. McOMIE

L'analyse de composés inorganiques au moyen de bandes de papier absorbant, connue depuis un siècle, a récemment pris faveur. L'auteur décrit diverses méthodes d'utilisation de ce procédé pour la séparation de cations complexes. L'analyse chromatographique vaut l'analyse classique sous le rapport des résultats, tout en étant plus expéditive et réclamant des quantités moindres de substances. Il est possible, dit-on, d'appliquer la même technique à la séparation des anions.

Des recherches récentes [1*a*] sur les débuts de la chromatographie nous apprennent que les premières analyses capillaires remontent à 1850, lorsque F. F. Runge analysa de mélanges de colorants sur du papier buvard; auparavant il avait déjà préconisé l'emploi de cotonnade teinte ou de papier amidonné imprégné d'iodure de potassium pour les essais de touche des solutions de blanchiment. Il envisagea même de séparer des corps dissous au moyen de l'ascension capillaire dans des blocs de bois. Ces idées furent examinées plus à fond à une date ultérieure par Goppelsroeder, un disciple de Schoenbein [1*b*]. Ce dernier, que l'on considère généralement comme le pionnier de l'analyse capillaire des corps inorganiques, démontra que si l'on trempe une bande de papier dans une solution aqueuse de sels inorganiques, l'eau s'élève dans le papier et entraîne les sels à sa suite. L'eau précède habituellement les cations inorganiques qui, de leur côté, progressent indépendamment suivant leur vitesse propre de diffusion. La figure 1 illustre les genres de séparations qu'on obtient ainsi que deux modes opératoires simples. Dans le premier on place une goutte du mélange de cations à 2,5 cm environ de l'extrémité inférieure d'une bande de papier filtre de 2,5 cm de large que l'on trempe dans un petit récipient contenant de l'eau: sous l'effet de la capillarité l'eau s'élève dans le papier. Ces résultats sont illustrés par les figures 1 (*a*), (*b*) et (*c*). Dans la seconde technique on dispose d'un disque de papier filtre emprisonné entre deux plaques de verre de 15 cm de côté agrafées l'une à l'autre. Au milieu de la plaque supérieure il y a une ouverture [2]: on y met d'abord une goutte de mélange de cations, puis des gouttes d'eau ou d'autres solvants tels que l'alcool méthylique. Cette méthode a le mérite d'être fort rapide; en effet, dans la plupart des cas, la bordure liquide met des heures à progresser tandis qu'ici l'étalement est suffisant après quinze minutes. Les figures 1 (*d*) et (*e*) illustrent ce genre de séparation. Comme il y a peu d'écart entre les vitesses relatives de diffusion des cations, les bandes se superposent souvent ou sont trop rapprochées pour que la séparation soit nette; elle est suffisante cependant pour permettre d'identifier les constituants de certains mélanges (plomb, argent et nickel ou cobalt, figure 1 (*d*)). Dans certains cas on doit arrêter l'hydrolyse des cations en acidifiant le solvant, et le *p*H de la phase mobile devient alors un facteur critique. Il arrive aussi que l'hydrolyse facilite la séparation de l'anion et du cation; ainsi l'anion acétate de l'acétate de plomb diffusera dans le papier tandis que l'hydroxyde restera au point de départ. Dans l'ensemble l'analyse capillaire s'applique moins bien aux corps inorganiques qu'aux substances apparentées aux colorants organiques qu'on peut séparer en zones distinctes et parfaitement détachées, comme Goppelsroeder [3] l'a prouvé.

TABLEAU I

Réactifs utilisés pour l'identification des cations des chromatogrammes des figures 1–3

Réactif	*Cations*
Dithioxamide	Ni — gris-bleu; Cu — vert olivâtre; Co — brun.
Chromate de potassium	Pb — jaune; Ag — vermillon
Thiocyanate de potassium	Bi — jaune
Ferrocyanure de potassium	U — brun violacé; Fe — bleu
Acide rhodizonique	Ba — rouge vif; Pb — violet
Acide phosphomolybdique	Sb — bleu
Hypophosphite de soude	As — brun
Uranylacétate de zinc	Sous la lumière ultra-violette. Na — fluorescence bleu-verte
Acide kojique et hydroxy-8-quinoléine	Sous la lumière ultra-violette. Al — fluorescence verte; Sn — fluorescence jaune

NOTE. Pour plus amples détails voir référence [12].

Intéressé par les travaux de Schoenbein, E. Fischer [4] essaya de mesurer le degré de séparation des chlorures de sodium et de baryum et de certains sels doubles au moyen d'une colonne de papier filtre composée de six rouleaux pressés l'un sur l'autre; ses résultats indiquent qu'une solution ayant la même teneur en chlorure de sodium et de baryum se sépare partiellement:

N° du rouleau	1	3	5
$BaCl_2/NaCl$ ..	1/1,022	1/1,230	1/1,364

En séparant par cette méthode les cations de l'alun ferreux il prouva que ce sel double ne contient pas d'ion complexe.

A une époque plus récente, Flood [5] a fait une étude poussée de la séparation des cations sur du papier imprégné d'alumine; ses zones sont semblables à celles que Schwab et Jockers [6] avaient obtenues sur des colonnes d'alumine. En pratique on trempe une bande de papier dans la solution de cations: tant que l'eau s'élève sous l'effet de la capillarité les anions les moins adsorbés sur l'alumine sont repoussés plus loin par les autres et forment des zones distinctes. Il s'agit donc essentiellement de chromatographie par déplacement et la longueur de chaque zone est proportionnelle à la concentration initiale du cation. Flood a employé cette méthode pour doser des solutions.

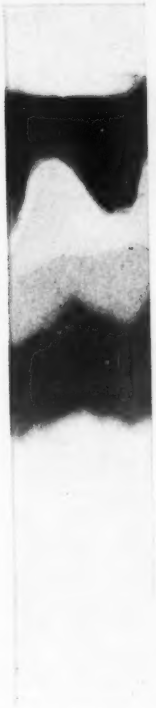
Par la suite la capillarité en resta d'abord au même point et c'est à peine si l'on s'en servit à l'occasion en micro-analyse; mais sous l'impulsion de Martin et Synge [7] dont la méthode de partage avait donné des résultats si remarquables en chimie organique, plusieurs chercheurs indépendants ont récemment réexaminé les méthodes d'analyse capillaire. La séparation des corps organiques repose sur le partage de ces corps entre un solvant organique et l'eau: la cellulose — souvent sous forme de papier filtre — sert de support inerte pour diffuser l'eau. La séparation des corps inorganiques présente des analogies mais on ne peut dire que le mécanisme soit tout-à-fait le même puisque les preuves expérimentales font défaut. Dans certaines séparations, notamment celle du nitrate d'uranyle au moyen de l'éther, il s'agirait principalement d'une extraction sélective et si l'adsorption et les échanges interviennent dans certains cas on ne connaît pas encore leur degré d'importance. Il se peut que l'eau du support, à l'instar de l'alumine (Sacconi [8]), exerce une action bipolaire réciproque sur les anions hydratés; c'est sous cet angle-là que Hanes et Isherwood [9] ont étudié la fonction du support cellulosique et certains auteurs recommandent d'ailleurs de conditionner la cellulose de façon spéciale. Par contre, avec nos mélanges de solvants, nous avons constaté que ce traitement ne présentait aucun avantage et toutes les séparations que nous citons ici ont été effectuées avec du papier filtre Whatman N° 1 ordinaire. Le fait principal, quel que soit le mécanisme, c'est qu'on peut toujours reproduire le comportement d'un corps inorganique dans un chromatogramme donné, sauf s'il y a déplacement en présence de certains autres corps. Les déplacements que nous avons observés ne sont pas graves et souvent même ils favorisent la séparation.

Le mouvement des composés se définit par la grandeur R_f, mesure du rapport de leur vitesse à celle de la bordure liquide. Ce rapport est constant pour un cation particulier dans un mélange donné de solvants (phase mobile), si toutes les conditions essentielles restent constantes: état et qualité du papier, température et *p*H de la phase mobile.

L'outillage et le mode opératoire de l'analyse qualitative sont analogues à ceux de Martin et Synge. On met le solvant dans une cuve en verre ou en matière plastique maintenue à une certaine hauteur dans un réservoir en verre qu'on peut rendre hermétique au moyen d'une plaque de verre. Sur le bord de la cuve on suspend une feuille de papier filtre et, à 5 cm du côté qui plonge dans le solvant, on met une rangée de gouttes de la solution à analyser. Par siphonnement le solvant s'élève dans le papier et lorsqu'il est arrivé à 2 cm du bord inférieur on retire la feuille, on la sèche et on la traite avec les réactifs requis pour l'identification des divers ions. Cette méthode de capillarité ascendante, analogue à celle de Schoenbein, et celle du disque, donnent toutes deux de bons chromatogrammes à condition que le papier soit bien tendu.

Le choix du mélange de solvants de la phase mobile détermine le degré et souvent l'ordre de séparation des cations inorganiques. On a essayé nombre de liquides organiques mais la gamme de solvants possibles est limitée par la nature des cations du mélange initial et par le processus — extraction ou partage — auquel on attribue la séparation. Il est clair que la solubilité du corps inorganique dans le solvant organique influera beaucoup sur son déplacement: si elle est grande le corps suivra de très près la bordure liquide, si elle est moyenne il arrivera à mi-chemin et si elle est nulle il restera sur place. Si la séparation s'opère par extraction sélective, elle ne sera

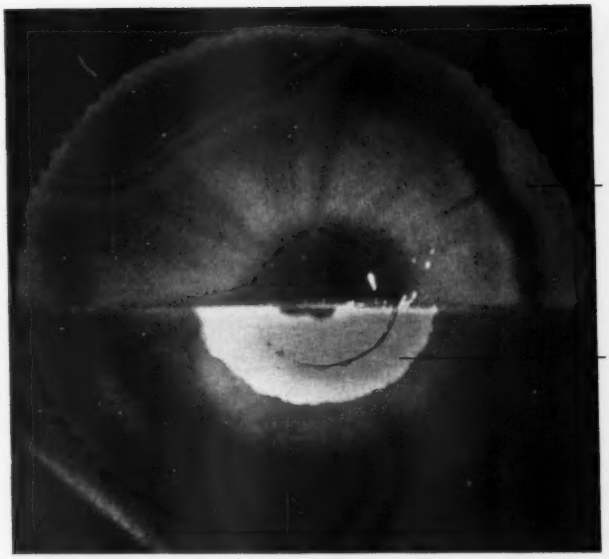
Ia



Ib

Ic

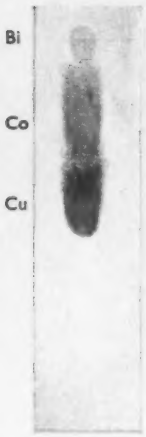
Id



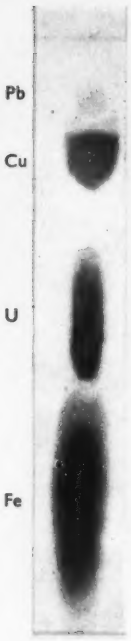
Ie

FIGURE 1 – *L'analyse capillaire sur papier filtre permet de séparer assez bien certains métaux; le révélateur est l'eau ou tout autre solvant comme l'alcool méthylique. On voit que les zones sont souvent fort rapprochées ou même qu'elles se superposent. La méthode du disque (figure* 1d *et* e) *donne les mêmes résultats que celle du ruban de papier (figure* 1a, b, *et* c), *mais elle est bien plus rapide.*

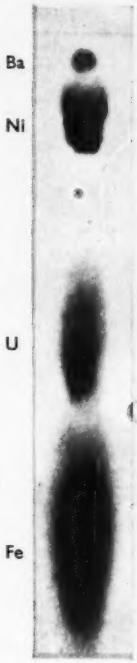
2a



2b



2c



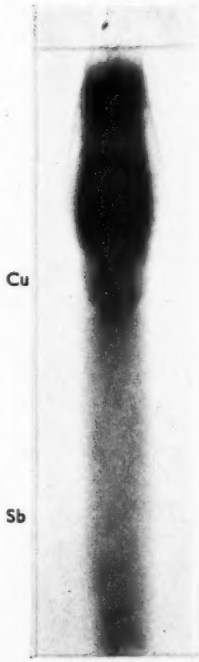
2d

FIGURE 2 – *La chromatographie par la méthode de partage donne des zones plus nettes et généralement séparées par des intervalles. L'emploi d'un réactif qui forme des complexes (par exemple de la benzoylacétone dans du butanol dilué pour la phase mobile) accentue encore les séparations parce que les divers complexes auront sans doute des coefficients de partage nettement différents dans l'eau et les solvants organiques. L'ordre de séparation est différent de celui qu'on obtient dans l'eau seule.*

3a (i)

3a (ii)

3a (iii)



3a (iv)

FIGURE 3 – *Au moyen d'une série d'essais appropriés sur plusieurs chromatogrammes identiques (voir tableau 1) on peut analyser des mélanges inconnus de cations.* (a) *Mélange d'Ag, Pb, Ni, Cu, Sb, et Ba;* (b) *mélange d'Al, Cu, As et Sn;* (c) *mélange d'Al, Na, U, Fe et Sn. La phase mobile était un mélange de benzoylacétone et de butanol dilué.*

3b (i)

3b (ii)

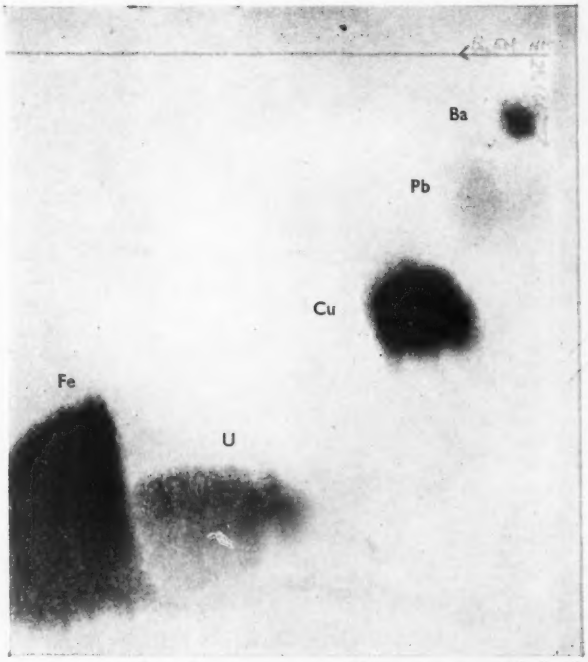
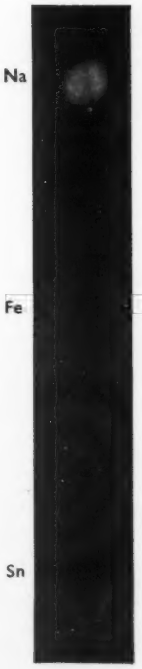


FIGURE 4 – *Les chromatogrammes obtenus par la méthode de va-et-vient sont souvent les meilleurs; ici le butanol dilué de la phase mobile contenait, dans un sens de la benzoylacétone, et dans l'autre de l'acide trichloracétique.*

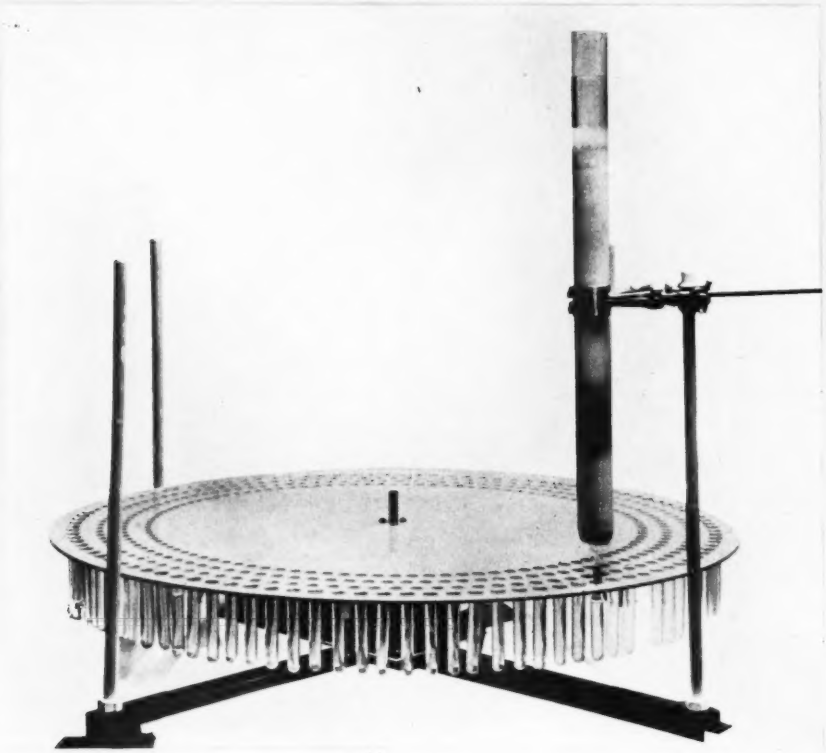
3c (i)



3c (ii)

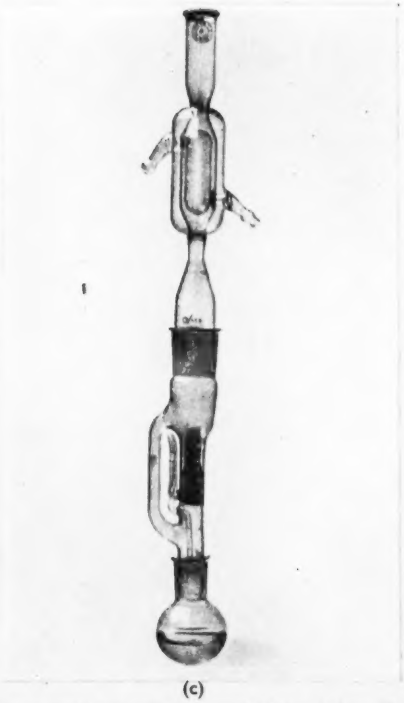
3c (iii)

FIGURE 5 – *Quelques séparations d'anions.*



(a)

(b)



(c)

FIGURE 6 – *Chromatographie quantitative sur papier.* (a) *Collecteur automatique destiné à recueillir les fractions séparées par une colonne de cellulose.* (b) *Chromatogramme destiné à l'analyse quantitative d'un volume connu d'une solution de fer et de cuivre. Au moyen d'une micro-pipette on a porté une rangée de gouttelettes le long de la ligne tracée au crayon. Phase mobile: benzoylacétone et butanol dolué. Après séchage, on découpe les zones colorées de benzoylacétonates et on les extrait isolément dans l'appareil de Soxhlet* (c). *Les extraits sont finalement dosés par colorimétrie.*

efficace que si les solubilités des cations sont notablement différentes; une différence moindre suffira si la séparation se fait par partage, car ce dernier se renouvelle continuellement entre la phase mobile et l'eau stationnaire retenue par le papier. Bien des sels inorganiques sont solubles dans les solvants organiques mais il est probable que certains se dissolvent en formant un complexe soluble avec le solvant même. Ainsi le chlorure de cuivre est soluble dans du butanol saturé d'HCl 3N et sa constante de déplacement R_f est 0,19 tandis qu'avec la collidine il forme un complexe et R_f est alors 0,76. Quand on ajoute délibérément à un mélange de solvants un réactif qui forme des complexes, la séparation des métaux s'accentue fortement et son degré varie d'un réactif à l'autre. Dans tous les cas il faut assurer la stabilité du complexe en maintenant la phase mobile au *p*H requis, mais cela risque d'entraîner des complications dont on connaît mal l'importance. En effet, lorsqu'une phase mobile contenant un acide se déplace dans le papier on observe deux bordures liquides; celle du dessus est due à la rétention partielle de l'acide par le papier. La stabilité de certains complexes et, partant, la valeur de leurs constantes R_f risquent d'en être affectées.

L'analyse chromatographique sur papier a suivi deux voies bien distinctes. La première repose sur les tableaux classiques d'analyse qualitative tandis que l'autre est totalement indépendante. Le tableau II, qui donne les divers genres de solvants qu'on emploie, est basé sur les travaux de Linstead [10], Lederer [11], etc. et suit la méthode classique.

Le groupe de Bristol [12] a élaboré la seconde méthode de séparation, issue entièrement de la chromatographie sur papier et basée sur le comportement d'un grand nombre de cations en présence de solvants contenant un réactif qui forme des complexes, ou de solvants capables d'en former eux-mêmes. Ces chercheurs ont fait une étude poussée de trois solvants — le butanol, la collidine et le dioxane — et ils ont trouvé que les cations ou leurs dérivés se subdivisent en groupes, suivant la phase mobile utilisée.

Groupe I. Cations mobiles dans un mélange de butanol-eau-benzoylacétone.

Ag^+, Hg^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Fe^{3+}.

Groupe II. Cations mobiles dans un mélange de collidine-eau.

Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+.

Groupe III. Cations mobiles dans un mélange de dioxane-antipyrine.

Ag^+, Hg^+, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}.

TABLEAU II

	Solvant	*Mélange séparé*
Groupe 1	Ammoniaque diluée.	Pb, Ag, Hg
Groupe 2*a*	Butanol saturé d'HCl 3N, ou diméthyl-1-1 butanone-2 avec 10% d'HCl.	Hg, Bi, Cd, Cu, Pb
Groupe 2*b*	Butanol saturé d'HCl 3N, ou acétate d'éthyle avec 2% d'HCl, ou acétylacétone saturée d'eau + 0,5% d'HCl conc. en volume et 25% d'acétone en volume.	Sn, Sb, As
Groupe 3	*Soit* (*a*) Acide acétique glacial + 25% de méthanol en volume; (*b*) Acétone contenant 5% d'eau et 8% d'HCl en vol. (densité 1,18). *Soit* (*a*) 80% de pentanone-2, 10% d'acétone et 10% d'HCl conc.; (*b*) Butanol-acide acétique.	(*a*) Fe, Al, Cr (*b*) Ni, Mn, Co, Zn (*a*) Fe, Co, Mn, Ni (*b*) Cr, Zn, Al
Groupe 4	Pyridine contenant 20% d'eau en volume et 1% de KSCN.	Ca, Sr, Ba
Groupe 5	Alcool méthylique.	Li, Na, K

Certains cations inorganiques sont mobiles dans tous les solvants, mais la mesure de leur déplacement est souvent totalement différente d'un solvant à l'autre. Ceci présente de grands avantages et il en est résulté deux systèmes distincts d'analyse.

Dans le premier on prépare un chromatogramme dans chacun des trois mélanges et l'on identifie les cations au moyen de leurs valeurs R_f approchées et de leurs réactions caractéristiques. Dans le second on essaie une série régulière de réactions caractéristiques sur un grand nombre de chromatogrammes provenant du mélange butanol-eau-benzoylacétone (voir tableau III). Cette méthode est illustrée par la figure 3.

Le mélange d'hydroxy-8-quinoléine et acide kojique est d'une valeur inestimable comme réactif presque universel pour la recherche des cations sur le papier; il forme des complexes qui apparaissent comme des taches fluorescentes ou sombres sous la lumière ultra-violette. Pour identifier un cation il suffit souvent d'observer son comportement avec le réactif et de mesurer sa constante R_f. On peut encore adapter pour l'identification sur le papier bon nombre d'essais classiques (tableau I) et augmenter ainsi leur limite de sensibilité. Nos illustrations en donnent quelques exemples, mais les détails complets sont à lire dans les mémoires publiés. Le poids minimum de substance qu'on peut identifier par la chromatographie dépend entre autres de la sensibilité de l'essai d'identification; d'une manière approchée on peut dire qu'il vaut environ quatre fois la limite de sensibilité de l'essai. Par exemple, pour le cadmium, la limite est de $0{,}2 \cdot 10^{-6}$ g avec le réactif fluorescent, mais seulement 10^{-6} g avec l'hydrogène sulfuré.

Comme la diffusibilité des cations dépend du mélange de solvants de la phase mobile, on séparera ceux qui sont trop rapprochés par la méthode de va-et-vient: en changeant le solvant (collidine suivie de butanol par exemple) ou même le réactif à complexes on les déplacera en sens inverse. Les solvants organiques appropriés et les réactifs à complexes sont si nombreux qu'on peut les varier à l'infini; la figure 4 illustre une de ces séparations et un bon nombre d'autres ont été publiées.

L'anion d'un sel métallique n'accompagne pas toujours son cation sauf s'il est retenu par la formation d'un complexe. On a trouvé que dans certaines phases mobiles, les anions présents ne gênent pas la séparation des cations, à condition qu'il ne se forme pas de sel tout-à-fait insoluble. D'autre part, on a quelquefois intérêt à ajouter un anion qui immobilise certains cations mais qui en laisse passer d'autres. Ainsi, quand on emploie un mélange de butanol-eau contenant du mannitol, du borate et du tartrate d'ammonium on arrête tous les cations sauf l'arsenic. Dans une des méthodes d'analyse on applique ce phénomène d'une autre façon: on asperge les taches initiales sur le papier d'hypobromite de soude et d'acide acétique pour empêcher que le manganèse, le cobalt, le nickel et d'autres cations ne se déplacent avec la phase butanol-benzoylacétone.

TABLEAU III

Tableaux analytiques résumés (figure 3)

On prépare simultanément plusieurs chromatogrammes de la même solution et on les traite séparément pour l'analyse.

(*a*) *Ag, Pb, Ni, Cu, Sb, Ba* (*figure 3a*)

(i) Asperger au chromate de potassium et exposer à l'anhydride sulfureux gazeux. Pb — jaune; Ag — rouge.

(ii) Exposer un ruban de (i) au gaz ammoniac. La tache d'Ag s'efface. Asperger à l'acide rhodizonique puis à l'acide chlorhydrique dilué. Ba — rouge; Pb — violet; Ag — gris.

(iii) Asperger un nouveau ruban à la dithioxamide, et exposer au gaz ammoniac. Ni — bleu; Cu — vert olivâtre.

(iv) Asperger un nouveau ruban au sulfure d'ammonium, le traiter à l'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre les sulfures, puis asperger à l'acide phosphomolybdique. Sb — bleu de roi.

(*b*) *Al, Cu, As, Sn* (*figure 3b*)

(i) Asperger à l'hypophosphite de soude dissous dans l'acide chlorhydrique dilué et chauffer. As — brun. Ensuite, asperger au mélange d'acide kojique et d'hydroxy-8-quinoléine, exposer au gaz ammoniac et examiner sous la lumière ultra-violette. Al — fluorescence verte; Sn — fluorescence jaune. Cu et As — sombres, pas de fluorescence.

(ii) Asperger à l'hypophosphite un ruban (i) pour déceler l'As, puis à la dithioxamide et exposer à l'ammoniac. Cu — vert olivâtre.

(*c*) *Al, Na, U, Fe, Sn* (*figure 3c*)

(i) Asperger au ferrocyanure de potassium. U — brun; Fe — bleu.

(ii) Asperger à l'uranylacétate de zinc dans l'acide acétique. Na — fluorescence bleu-verte sous la lumière ultra-violette. Taches sombres — Fe, U et Sn.

(iii) Asperger au mélange d'acide kojique et d'hydroxy-8-quinoléine, exposer à l'ammoniac et examiner sous la lumière ultra-violette. Al — fluorescence verte; Sn — fluorescence jaune; taches sombres — U et Fe.

NOTE. On trouvera sous la référence [12] les détails complets pour l'analyse de mélanges inconnus.

On n'a pas encore examiné de près l'analyse des anions, mais quelques séparations ont déjà été faites [10–12], et la figure 5 montre le genre de chromatogramme qu'on en obtient. La phase mobile ici consistait en un mélange de 15 volumes de butanol, 15 d'eau, 8 de pyridine et 1 d'ammoniaque de densité 0,88. Pour identifier les ions chromate, chlorure et bromure on les a aspergés au nitrate d'argent et exposés à la lumière ultraviolette; l'iodure et le thiocyanate ont été aspergés à l'alun ferrique. Les expériences ont démontré que l'anion se déplace généralement à une vitesse indépendante de celle de son cation, et que sa constante R_f est la même que celle de l'acide libre. On peut cependant prévoir des cas où le cation exercerait une influence et il est donc préférable d'employer les sels de sodium comme on le fait en analyse qualitative.

On peut employer la chromatographie à l'échelle micro-analytique ou semi micro-analytique pour des quantités allant jusqu'au gramme [10–14]. Dans le premier cas on se sert d'une feuille disposée comme dans la figure 6 (*b*). Lorsque la séparation est terminée les bandes de papier contenant les cations respectifs sont découpées et extraites séparément dans l'appareil de la figure 6 (*c*). Ce mode opératoire est applicable chaque fois que la séparation est suffisante. D'autres chercheurs ont élaboré des techniques analogues; la concentration des cations extraits se mesure au colorimètre ou au polarographe. Pour des quantités plus grandes on se sert de colonnes de cellulose ou de bandes épaisses de pulpe de papier filtre. Au moyen du collecteur automatique (figure 6 (*a*)) on recueille ensuite dans des tubes les diverses fractions au fur et à mesure qu'elles émergent de la colonne [15]. Ces techniques peuvent servir aussi dans les travaux de préparation; il semblerait naturel de s'engager dans cette voie mais personne encore ne semble y avoir pensé sérieusement.

On ne s'est réellement intéressé à l'analyse chromatographique des corps inorganiques sur le papier que depuis peu d'années mais on a déjà établi qu'elle pourrait devenir une technique très importante dans tous les domaines où la science recourt à l'analyse. En plus de ses applications évidentes elle pourrait bien contribuer à la solution de certains problèmes liés à la détection et au dosage de certains métaux à l'état de traces, bien qu'il faille peut-être les concentrer au préalable sur une colonne d'échange ionique. Armés de cette technique nouvelle les chimistes pourront s'atteler avec un zèle nouveau à l'extraction de quantités infimes de métaux particuliers comme ceux des terres rares, à la préparation et à la séparation des complexes inorganiques et à bien d'autres problèmes de chimie minérale qui sont restés en suspens depuis des années en raison des difficultés d'analyse.

(Les chromatogrammes furent préparés par MM. H. M. Stevens, B. Ellis et C. D. Bamberger.)

BIBLIOGRAPHIE

[1*a*] WEIL, H. et WILLIAMS, T. I. *Nature*, **167**, 906, 1951.

[1*b*] SCHOENBEIN, C. F. *Ann. Phys. Lpz.*, **114**, 275, 1861.

[2] WILLIAMS, T. I. «An Introduction to Chromatography», Blackie, Londres, 1946.

[3] GOPPELSROEDER, F. «Kapillaranalyse», E. Birkhäuser, Bâle, 1901.

[4] FISCHER, E. et SCHMIDMER, E. *Liebigs Ann.*, **272**, 156, 1892.

[5] FLOOD, H. *Z. anal. Chem.*, **120**, 327, 1940.

[6] SCHWAB, G. M. et JOCKERS, K. *Angew. Chem.*, **50**, 546, 1937.

[7] MARTIN, A. J. P. et SYNGE, R. L. M. *Biochem. J.*, **35**, 1358, 1941.
MARTIN, A. J. P. *Endeavour*, **6**, 21, 1947.

[8] SACCONI, L. *Faraday Soc. Disc.*, N° 7, 173, 1949.

[9] HANES, C. S. et ISHERWOOD, F. A. *Nature*, **164**, 1107, 1949.

[10] BURSTALL, F. H., DAVIES, G. R., LINSTEAD, R. P. et WELLS, R. A. *J. Chem. Soc.*, 516, 1950.

[11] LEDERER, M. *Science*, 110, 115, 1949; *Nature*, **162**, 777, 1949; **163**, 598, 1949; *Anal. Chim. Acta*, **3**, 476, 1949; **4**, 513, 1950. *J. R. Aust. Chem. Inst.*, **17**, 308, 1950.

[12] POLLARD, F. H., MCOMIE, J. F. W. et ELBEIH, I. I. M. *Faraday Soc. Disc.*, N° 7, 183, 1949; *J. Chem. Soc.*, 466, 1951.
POLLARD, F. H., MCOMIE, J. F. W. et STEVENS, H. M. *J. Chem. Soc.*, 771, 1951.

[13] LACOURT, A., SOMMEREYNS, G., DEGEYNDT, E., BARUH, J. et GILLARD, J. *Nature*, **163**, 999, 1949; LACOURT, A., GILLARD, J. et VAN DER WALLE, M. *Ibid.*, **166**, 225, 1950; *Idem.*, *Microchim. Acta*, **35**, 262, 1950.

[14] BISHOP, J. R. et LIEBMANN, H. *Nature*, **167**, 524, 1951.

[15] HOUGH, L., JONES, J. K. N. et WADMAN, W. H. *J. Chem. Soc.*, 2511, 1949.

Revue des livres

CHIMIE

CASSIDY, HAROLD GOMES. *Adsorption and Chromatography*. Pp. 360, avec de nombreux diagrammes linéaires. Interscience Publishers Inc., New York et Londres. 1951. 56s.

Ce livre résume les principes fondamentaux des diverses méthodes d'analyse basées sur l'adsorption, les échanges d'ions et la séparation, et appelées collectivement chromatographie. Le texte a été preparé avec soin et une bibliographie détaillée ainsi qu'un index complet de noms d'auteurs et de matières ajoutent à sa valeur. Mais l'ouvrage ne fait pas que résumer nos connaissances des principes physicochimiques des diverses méthodes chromatographiques, il révèle aussi les lacunes — lacunes dont on se console si l'on croit l'opinion récente de Zechmeister: les études théoriques auraient jusqu'ici peu influencé l'utilisation pratique de la chromatographie. Ceux qui s'intéressent au sujet feront bien de se procurer le livre comme ouvrage de référence.

Quelques défauts à signaler: on trouve à la page 207 que «la chromatographie fut inventée par Tswett en 1906», mais c'est aujourd'hui contesté: le mérite de cette découverte revient peut-être à Day. De plus, Runge peut aussi bien avoir découvert l'analyse capillaire que Schoenbein (page 313). La valeur du livre n'en est pas diminuée, mais on aimerait voir une étude détaillée de ces écrits antérieurs, aujourd'hui presque complètement inconnus ou ignorés, qui sont à la base de la chromatographie.

ELDERFIELD, R. C. rédacteur-en-chef. *Heterocyclic Compounds, Volume* I. Pp. VII + 703. John Wiley and Sons Inc., New York; Chapman and Hall Limited, Londres. 1950. £6.

Nos connaissances de chimie organique croissent si rapidement qu'une série de volumes sur tous les aspects du sujet est devenue une nécessité. Ce besoin se sent peut-être le plus vivement pour les composés hétérocycliques sur lesquels tant de travaux importants ont été fait dernièrement comme le prouve la publication presque simultanée de ce volume et d'une monographie: *The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, etc.*, par F. G. Mann dans la série *Heterocyclic Compounds*, publiée sous la direction de A. Weissberger par Interscience Publishers, New York.

Notre livre traite des composés monocycliques à trois, quatre, cinq et six membres avec un seul atome étranger d'oxygène, d'azote ou de soufre. Ces douze groupes sont traités par des auteurs différents en huit chapitres séparés: oxydes d'éthylène et de triméthylène; éthylénimine; triméthylénimine; furane; thiophène; pyrrol; pyranes, pyrones, thiapyranes et thiapyrones; pyridine; pipéridine et pyridines en partie réduites. Le texte est d'un niveau très élevé et, tout en ne prétendant pas être complet, offre une vue très détaillée des connaissances actuelles. On le lit avec plaisir et le grand nombre de références — plus de 3000 — rendra l'ouvrage très utile aux chimistes de recherche. Les questions sont présentées sous l'angle moderne accepté et les formules développées sont excellentes. Malgré son prix élevé, la plupart des chercheurs voudront se le procurer ainsi que les volumes à suivre dont le nombre n'est pas connu. Un index d'auteurs y serait le bienvenu.

W. BAKER

HARDIE, D. W. F. *A History of the Chemical Industry in Widnes*. Pp. 250, avec 38 planches. Imperial Chemical Industries Limited, Londres. 1950. 21s.

Les deux procédés principaux de fabrication chimique de l'alcali furent au début ceux de Leblanc et de la soude à l'ammoniaque avec leurs nombreuses ramifications. Le procédé électrolytique, bien que déjà connu en 1800, dut attendre pour se répandre la production d'énergie électrique à bon marché. Le Dr. Hardie nous relate de façon très intéressante l'évolution de cette industrie à Widnes. Il cite les noms célèbres de Muspratt, Gossage, Deacon, Gaskell, Mond, Brunner, Hargreaves et Hurter dont l'heureuse combinaison de talents scientifiques et commerciaux assura le succès de l'entreprise. L'ancien procédé Leblanc, perfectionné en Grande-Bretagne, perdait du chlore et du soufre. Le chlore fut récupéré par Weldon et Deacon, mais des milliers de tonnes de soufre sous forme de déchets d'alcali furent enfouis sous la ville ou entassés en monticules jusqu'à ce que Chance ait mis au point son procédé de récupération.

Il est impossible de faire valoir en quelques lignes cet exposé si bien fait qui nous présente l'aspect scientifique et technique ainsi que social et économique de l'industrie jusqu'à nos jours. Il existe une vaste littérature sur le sujet que l'auteur ne cite pas, mais il a consulté des sources d'information encore non publiées et en a tiré un récit suivi et de lecture facile. L'ouvrage justifie pleinement le temps et le travail qu'on y a consacrés et intéressera également les chimistes de l'industrie et des Universités.

J. R. PARTINGTON

WILLIAMS, RUSSELL R. *Principles of Nuclear Chemistry*. Pp. x + 307. Macmillan and Company Limited, Londres. 1950. D. van Nostrand Company Inc., New York. 28s. 6d. ($3,75).

Le titre exprime bien l'intention de l'auteur: ce sont les connaissances de base et non les détails qui l'intéressent. Les questions traitées sont diverses et certaines relèvent davantage de la physique que de la chimie nucléaire, comme les transformateurs en cascade, les générateurs van de Graaf et les cyclotrons. La préparation décrite des sources de neutrons de radium-béryllium s'adresse plutôt aux chimistes en laboratoire. La concentration des nuclides isotopiques est étudiée longuement mais on regrette que pour la séparation par diffusion thermique ce soit la formule donnée par S. Chapman dans son tout premier article de 1919 qui soit citée, au lieu de la forme rectifiée parue dans de nombreuses publications entre 1922 et 1929.

La partie chimique traite du maniement des éléments radioactifs en laboratoire, des effets chimiques et biologiques des radiations, de la détermination des âges géologiques, de l'utilisation de «traceurs» et de questions voisines. A propos des radiocolloïdes, on admet généralement, nous dit-on, que leur formation est due à un phénomène d'adsorption sur des particules solides en suspension dans leur état liquide mais comme les preuves manquent espérons qu'on continuera à chercher ailleurs. La table du système périodique n'est pas très claire à cause de la fusion complète des subdivisions; le symbole de l'élément Francium y est écrit Fa comme dans le reste du livre au lieu de la forme Fr universellement acceptée.

Des exercices numériques et des listes d'articles à consulter terminent plusieurs chapitres. Un livre utile qui fera une introduction aisée à ce vaste sujet. F. A. PANETH

INDUSTRIE FORESTIÈRE

GLESSINGER, EGON. *The Coming Age of Wood.* Pp. 279, avec plusieurs tableaux explicatifs. Martin Secker and Warburg Limited, Londres. 1950. 12s. 6d.

L'auteur, qui fut pendant de longues années Secrétaire-général du Comité International du Bois, et dirige maintenant la section des Produits Forestiers à la *Food and Agriculture Organization*, a une confiance illimitée dans la possibilité d'accroître la production de matières premières pour l'industrie par les forêts du monde.

La première partie de l'ouvrage insiste sur la nécessité de mieux préserver les forêts actuelles et de remplacer le gaspillage présent par une exploitation méthodique des forêts. Un chapitre sur le rôle du bois en politique internationale tiré d'un ouvrage antérieur par le même auteur la conclut.

La seconde partie est une illustration sous forme de diagrammes simplifiés des principes fondamentaux de l'art forestier et des pertes causées par diverses formes de conversion et d'utilisation.

La troisième est consacrée à divers aspects de l'emploi du bois avec accent sur son usage comme matière première chimique. L'auteur insiste sur l'importance d'utiliser la lignine qu'il appelle clé mystérieuse de toute la chimie du bois et qui est presque complètement perdue dans toutes les industries d'extraction de la cellulose.

Le leit-motiv du livre est l'utilisation intégrée—c'est-à-dire que chaque industrie devrait utiliser seulement la partie de l'arbre qui lui convient et laisser le reste pour la fabrication d'autres produits. On obtiendrait ainsi une utilisation totale au lieu des 25 et 35% que les scieries et fabriques de pulpe atteignent respectivement selon l'auteur.

Cet enthousiasme fait plaisir lorsqu'il n'est pas exagéré car les difficultés sont réelles. Il est bon toutefois que le lecteur moyen se rende compte du besoin impérieux d'économiser nos ressources en bois et d'en faire le meilleur usage possible. W. P. K. FINDLAY

MATHÉMATIQUES

KASNER, EDWARD, et NEWMAN, JAMES. *Mathematics and the Imagination.* Pp. 380, avec de nombreux diagrammes linéaires. G. Bell and Sons Limited, Londres. 1949. 15s.

Ce livre est comme une toile de fond où se déroule un paysage changeant. Nos regards passent des nombres transfinis à la topologie, du «googolplex» aux brioches, des nombres transcendants aux géométries non-euclidiennes, du calcul différentiel aux paradoxes et rébus mathématiques, en une série captivante de perspectives habilement représentées ne dépassant jamais l'intelligence du lecteur moyen.

Les questions traitées ne sont pas en général celles qu'on trouve dans les manuels de vulgarisation mathématique. Ces derniers n'offrent le plus souvent qu'une discussion philosophique des concepts mathématiques ou répètent dans un langage plus simple les connaissances élémentaires promptement oubliées après nos examens de fin d'études. Ici, nous sommes initiés aux problèmes qui occupent actuellement les mathématiciens, problèmes souvent issus de paradoxes ou de rébus apparemment aisés. Les auteurs ont exploité ce fait pour expliquer leur essence véritable à l'esprit non-mathématique et pour montrer combien de complexité et d'idées nouvelles peut cacher une apparence de simplicité.

Ces perspectives diverses ont un lien central. Elles appartiennent toutes à ce domaine où les opérations de la pensée ressemblent davantage à celles du poète qu'à celles de l'homme de science et où, sans perdre leur austérité logique, les mathématiques deviennent art et science suprêmes en conduisant les facultés créatrices par delà l'imagination et l'intuition. A. R. MILLER

PHYSIQUE

LANGMUIR, IRVING. *Phenomena, Atoms, and Molecules.* Pp. xi + 436, avec plusieurs diagrammes linéaires. Philosophical Library, New York. 1950. $10.

Le Dr. Irving Langmuir est un des chimistes-physiciens les plus distingués de notre époque et nous lui devons de nombreux progrès théoriques et pratiques, surtout en chimie des surfaces. Dans l'introduction, il décrit brièvement ses conditions de travail depuis plus de quarante ans aux laboratoires d'études de la *General Electric Company* à Schenectady. Ces laboratoires ont été fondés pour des recherches fondamentales «sur des questions liées aux activités de la compagnie». Puis, il rend hommage à la liberté académique qui lui fut laissée dès le début de ses travaux et qui lui a permis de publier plus de deux cents articles classés par sujet dans la bibliographie qui termine le livre.

Vingt de ces articles sont imprimés ici, traitant depuis des questions de philosophie scientifique jusqu'à ses découvertes de physique et chimie des surfaces, en passant par des comptes rendus de dépositions faites devant des comités du Sénat américain. Mais on se demande ce qui a dicté leur choix, car certains sont des conférences données à des sociétés scientifiques pour des occasions spéciales, d'autres sont de nature générale ou décrivent en détail un point de recherche. En réalité, ils sont classés dans l'ordre de leur publication, ce qui explique l'usage de symboles différents pour les mêmes quantités physiques et la présence de notes tantôt au bas des pages, tantôt en fin de chapitre selon l'usage de la revue où parut l'article. A la page 295, le mot «récent» signifie datant de 1915; à la page 331, la figure 4 est imprimée à l'envers et à la page 356 la figure 20 a subi un déplacement de 90°. Le livre tel qu'il est ne mérite certainement pas le titre de «premier ouvrage» du Dr. Langmuir que lui donne l'éditeur sur la couverture.

On préférait bien davantage un compte-rendu des travaux classiques de l'auteur fait par lui-même à la lumière des connaissances actuelles, à cette collection périmée. A. R. MILLER

SCIENCE GÉNÉRALE

DINGLE, HERBERT (rédacteur-en-chef). *A Century of Science*, 1851–1951, par un groupe de spécialistes. Pp. 338. Hutchinson's Scientific and Technical Publications, Londres. 1951. 15s.

Ce livre a pour but de nous présenter, en les résumant, les progrès scientifiques réalisés entre la Grande Exposition de 1851 et le Festival de cette année. Il débute par quatre chapitres bien choisis sur des aspects physiques de la science (concept d'énergie, physique des champs et des particules, structure de l'atome) et en passant par la chimie (structure des molécules, éléments chimiques) arrive à la géologie et à l'étude de l'atmosphère terrestre. La première partie se termine par une revue de la constitution et de l'évolution des étoiles et de la structure de l'univers.

Après une étude critique de l'évolution organique, de l'apparition de

l'homme et des progrès de l'*homo sapiens* vient une série d'exposés sur le développement de la génétique, de l'embryologie, de la physiologie, de l'histologie et de la biochimie. Enfin, une revue des progrès médicaux associés à ceux de la psychologie termine l'ouvrage. Chaque question a été traitée par une autorité en la matière et nous offre un aperçu valable des énormes progrès réalisés depuis un siècle et auxquels la Grande-Bretagne a tant contribué. Dans la préface et la conclusion, le Professeur Dingle fait ressortir l'extension et l'unification de la science pendant cette période, la disparition des frontières arbitraires entre la botanique, la zoologie et l'entomologie et l'échec des concepts scientifiques du dix-neuvième siècle.

Une revue aussi vaste a naturellement tendance à être esquissée en certains points, comme en chimie organique par exemple, mais le livre est intéressant pour le lecteur qui aime la science et il aidera le spécialiste à voir son sujet avec plus de recul. JOHN READ

ZOOLOGIE

YOUNG, J. Z. *The Life of Vertebrates*. Pp. 767, avec de nombreux diagrammes linéaires. Oxford University Press, Londres. 1950. 42s.

L'excellent volume de Parker et Haswell sur les Vertébrés publié en 1898 et réédité six fois, reste l'ouvrage classique de référence morphologique pour l'étudiant avec ses illustrations plus nombreuses et son texte plus fourni, mais à tous les autres points de vue, le livre du Professeur Young est supérieur. Son plan est plus vaste et, quoique moins détaillé, plus complet, surtout dans l'évolution géologique. De plus le Professeur Young s'intéresse aux animaux en tant qu'êtres vivants avec leurs habitudes, leur bionomie et leur œcologie, leur psychologie, leurs succès et leurs échecs dans la lutte pour la vie, ainsi que les différenciations et l'origine de leurs physiologies diverses. Son livre convient donc spécialement aux médecins qui s'intéressent à *Homo Sapiens*. Il s'attache surtout à ceux de ses traits primitifs ou plutôt infantiles qui lui ont permis de s'acclimater aux pays les plus divers et d'exterminer ainsi un nombre croissant d'autres vertébrés.

Un manuel reflète naturellement les préoccupations d'une époque et pendant tout le dix-neuvième siècle après Cuvier, la zoologie fut surtout de l'anatomie comparée avec un intérêt croissant pour le développement qui s'intensifia pendant la vogue de Darwin. Même le manuel de T. H. Huxley sur les Vertébrés (1871) était purement morphologique. Dans les textes scolaires de l'époque nous indique l'auteur, tout autre question était soit évitée, soit reléguée en appendice. Un changement se produisit au vingtième siècle avec le développement de l'embryologie expérimentale, de la chimie biologique, de la physiologie comparée et de l'œcologie. Nous avons ici la première vue d'ensemble des résultats obtenus dans tous ces domaines et le Professeur Young y a intégré nos connaissances essentielles de paléontologie et de psychologie comparée et surtout d'histoire naturelle classique, toujours agréable à lire. Les allusions à la génétique sont malheureusement trop rares et l'étude de la structure des Mammifères un peu brève mais on nous promet un second volume où elle sera plus amplement étudiée, et qui comportera également un précis d'embryologie comparée. L'ouvrage sera bien accueilli car les manuels complets manquent sur le sujet.

Dans l'ensemble les illustrations sont excellentes, surtout celles de Miss E. T. Tarlington sur les grands singes et les chevaux, comparables aux reptiles dont la regrettée Miss M. E. Durham illustra la *Cambridge Natural History*. Elles ne sont peut-être pas du niveau des chefs-d'œuvre de gravure sur bois exécutés par la maison Van Voorst de Londres vers 1850 ou 1860, qui sont d'une beauté et d'une exactitude remarquable, mais elles font preuve de soin et de goût. Leur clarté et leur habileté font regretter que trop de détails soient relégués aux notes explicatives. Cette méthode fatigante et démodée se défend pour des abréviations usuelles comme pour les os principaux, les parties du cerveau et les gros vaisseaux, mais pour les figures anatomiques on aimerait voir le nom de chaque partie imprimé sur elle. C'est un usage qui depuis l'«Anatomy» de Gray (1858) est universel pour le corps humain. Certaines figures sont trop touffues et l'index est trop mince. Mais dans l'ensemble c'est une œuvre attrayante. La section sur les Poissons est un chef-d'œuvre en son genre.

CHARLES SINGER

Livres reçus

(*Note.* La mention à cette page n'exclut pas la possibilité de revue ultérieure.)

BIOCHIMIE

DUTCHER, R. ADAMS, JENSEN, CLIFFORD O. et ALTHOUSE, PAUL M. *Introduction to Agricultural Biochemistry*. Pp. 502. John Wiley and Sons Inc., New York; Chapman and Hall Limited, Londres. 1951. 48s.

ROBINSON, F. A. *The Vitamin B Complex*. Pp. 668. Chapman and Hall Limited, Londres. 1951. 60s.

BIOLOGIE

BUSVINE, J. R. *Insects and Hygiene*. Pp. 482, avec de nombreux diagrammes linéaires. Methuen and Co. Limited, Londres. 1951. 30s.

CHIMIE

ANDRIETH, L. F. et OGG, BETTY ACKERSON. *The Chemistry of Hydrazine*. Pp. 244. John Wiley and Sons Inc.; New York; Chapman and Hall Limited, Londres. 1951. 40s.

BROOKS, BENJAMIN T. *The Chemistry of Nonbenzenoid Hydrocarbons* (2e édition). Pp. 615, avec de nombreux diagrammes linéaires. Reinhold Publishing Corporation, New York; Chapman and Hall Limited, Londres. 1951. 96s.

COMMISSION DES MÉTHODES ANALYTIQUES DE L'ASSOCIATION DES ANALYSTES. *Bibliography of Standard Tentative and Recommended or Recognized Methods of Analysis*. Pp. 221. W. Heffer and Sons. Cambridge. 1951. 25s.

DICKINSON, DENNIS. *The Chemical Analysis of Waters, Boiler- and Feed-Waters, Sewage and Effluents*. Pp. 143, avec des diagrammes linéaires. Blackie and Sons Limited, Londres. 2e édition. 1950. 6s. 6d.

HINSHELWOOD, SIR CYRIL. *The Structure of Physical Chemistry*. Pp. 476, avec plusieurs diagrammes linéaires. The Oxford University Press, Londres. 1951. 35s. net.

KOSOLAPOFF, GENNEDY M. *Organophosphorus Compounds*. Pp. 376. John Wiley and Sons Inc., New York; Chapman and Hall Limited, Londres. 1951. 60s.

COSMOGONIE

LEMAÎTRE, GEORGES. *The Primeval Atom*. (Traduit par Betty H. Korff et Serge A. Korff.) Pp. 186. D. Van Nostrand Co. Inc. New York; Macmillan and Co. Limited, Londres. 1951. 22s. 6d.

CRISTALLOGRAPHIE

BUCKLEY, H. E. *Crystal Growth*. Pp. 571, avec de nombreuses illustrations linéaires et en demi-teintes. John Wiley and Sons Inc., New York; Chapman and Hall Limited, Londres. 1951. 72s.

INDUSTRIE

HESS, MANFRED. *Paint Film Defects, their Causes and Cure*. Pp. 544, avec diverses illustrations en demi-teintes. Chapman and Hall Limited, Londres. 1951. 50s.

SELL, GEORGE, GARNER, F. H., et EVANS, E. B. (publié sous la direction de). *Reviews of Petroleum Technology*. Pp. 350. The Institute of Petroleum, Londres. 1951. 27s. 6d.

MÉDECINE

The History of Pharmacy. Catalogue de l'exposition qui a eu lieu au Wellcome Historical Medical Museum. Pp. 59, avec 11 illustrations en demi-teintes. Oxford University Press, Londres. 1951. 3s.

Prehistoric Man in Health and Sickness (La santé et la maladie chez l'homme préhistorique). Catalogue de l'exposition qui a eu lieu au Wellcome Historical Medical Museum. Pp. 56, avec plusieurs illustrations en demi-teintes. Oxford University Press, Londres. 1951. 2s. 6d.

PHOTOGRAPHIE

CHESTERTON, W. D. *The Photographic Study of Rapid Events*. Pp. 167, avec 32 planches en demi-teintes. Oxford University Press, Londres. 1951. 21s.

MITCHELL, J. W. *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*. Pp. 347, avec de nombreuses illustrations linéaires et en demi-teintes. Butterworths Scientific Publications Limited, Londres. 1951. 63s.

PHYSIQUE

C.N.R.S. (publication du). *Electrophysiologie*. Pp. 532, avec divers diagrammes linéaires et en demi-teintes. Centre National de la Recherche Scientifique, Paris. 1950. £3. 2s.

ESCANDE, L. *Compléments d'Hydraulique* (deuxième partie). Pp. 248, avec divers diagrammes linéaires. Dunod, Paris. 1951. 1900 fr.

GLASCOCK, RAYMOND. *Labelled Atoms* (Atomes radioactivés). Pp. 227, avec de nombreuses illustrations linéaires et en demi-teintes. Sigma Books Limited, Londres. 1951. 10s. 6d.

HALLIDAY, DAVID. *Introductory Nuclear Physics*. Pp. 558, avec divers diagrammes linéaires et en demi-teintes. John Wiley and Sons Inc., New York; Chapman and Hall Limited, Londres. 1950. 52s.

MAY, W. E. *Compass Adjustment* (Mise au point des boussoles). Pp. 111. Hutchinson's Scientific and Technical Publications, Londres. 1951. 10s. 6d.

ROTHERHAM, L. *Creep of Metals* (Fluage des métaux). Pp. 80, avec plusieurs diagrammes linéaires. The Institute of Physics, Londres. 1951. 15s.

SMART, E. HOWARD. *Advanced Dynamics* (Vols. I et II). Pp. 419 et 420, avec plusieurs dessins. Macmillan and Co. Limited, Londres. 1951. 40s. le volume.

WHITEHEAD, S. *Dielectric Breakdown of Solids* (Rupture diélectrique des solides). Pp. 271, avec plusieurs diagrammes linéaires et en demi-teintes. Oxford University Press, Londres, 1951. 25s.

SCIENCE GÉNÉRALE

BERNAL, J. D. *The Physical Basis of Life*. Pp. 80. Routledge and Kegan Paul, Londres. 1951. 6s.

BRONOWSKI, J. *The Common Sense of Science*. Pp. 154. William Heinemann, Londres. 1951. 8s. 6d.

COLMAN, H. S. (texte édité par). *Laboratory Design* (Plans de laboratoires). Pp. 393, avec de nombreuses illustrations linéaires et en demi-teintes. Reinhold Publishing Corporation, New York; Chapman and Hall Limited, Londres. 1951. 96s.

HOLMYARD, E. J. *British Scientists*. Pp. 88, avec plusieurs illustrations en demi-teintes. J. M. Dent and Sons Limited, Londres. 1951. 6s.

UVAROV, E. B. et CHAPMAN, D. R. *A Dictionary of Science*. Pp. 240. Penguin Reference Books, Harmondsworth, Middlesex. 1951. 2s.

SCIENCE SOCIALE

ABRAMS, MARK. *Social Surveys and Social Action*. Pp. 153. Wm. Heinemann, Londres. 1951. 8s. 6d.

FLEURE, H. J. *A Natural History of Man in Britain*. Pp. 349, avec de nombreux dessins et illustrations en couleurs et en demi-teintes. Collins, Londres. 1951. 21s.

Notes biographiques sur les collaborateurs

SIR IAN HEILBRON

Est né en 1886 et a fait ses études au *Royal Technical College* de Glasgow et à l'Université de Leipzig. Il a enseigné la chimie aux Universités de Glasgow, Liverpool, Manchester et Londres et a reçu les médailles Longstaff de la *Chemical Society*, Davy de la *Royal Society* et Priestley de l'*American Chemical Society*.

A. H. COOK

Est né en 1911 et a étudié à l'*Imperial College of Science and Technology*, à Londres et au *Kaiser Wilhelm Institut* de recherches médicales à Heidelberg. Est depuis 1949 directeur adjoint du centre de recherches industrielles sur la fabrication de la bière à Nuffield, Surrey. Il a pris une part importante dans les travaux anglo-américains sur la constitution de la pénicilline.

H. G. VEVERS

Né en 1916, fit ses études à *Magdalen College*, Oxford. Participa à des expéditions au Groenland, en Islande et aux Féroé. Attaché depuis 1946 au laboratoire de la *Marine Biological Association* de Plymouth, où il a étudié les groupements naturels d'étoiles de mer et les pigments des invertébrés.

MARY W. PORTER

Est née en 1886 et a étudié aux Universités d'Oxford et d'Heidelberg et à *Bryn Mawr College* aux Etats-Unis. S'occupe de travaux de cristallographie depuis 1917, et travaille depuis 1931 à l'Index Barker des cristaux.

KENNETH M. SMITH

Etudia à l'Université de Londres. Est directeur du service de recherches sur les virus au Conseil de Recherches agricoles à Cambridge.

H. ALAN LLOYD

Est né en 1890 et a étudié à l'Université de Sheffield. Travailla à la *Mond Nickel Company* de 1918 à 1948, année où il prit sa retraite. Fut élu la même année membre associé du *British Horological Institute*. Ses œuvres publiées comprennent notamment: *The English Domestic Clock*, *The Work of Samuel Watson*, *Early English Equation Clocks*, 500 *Years of Precision Timekeeping*, *The Clocks of John Flamsteed and Sir Isaac Newton* et *Tides and The Time, a Study of Tidal Theories and Dials*.

B. J. MASON

Né en 1923. Fit ses études au Collège universitaire de Nottingham. En 1948 fut nommé Maître de Conférences dans la section de Météorologie à l'*Imperial College* de Londres, où il est maintenant chargé de recherches en physique des nuages.

F. H. POLLARD

Etudia à *Swindon College* et à l'Université de Bristol où il est maintenant Maître de Conférences de Chimie minérale.

J. F. W. McOMIE

Etudia à *Exeter College*, Oxford. Est maintenant Maître de Conférences de Chimie organique à l'Université de Bristol.